

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

## ESTÁGIO DE CAMPO IV

CARACTERIZAÇÃO DA MATURAÇÃO TÉRMICA NUMA  
SEÇÃO DA FORMAÇÃO IRATI ( PERMIANO DA BACIA  
DO PARANÁ ) ATRAVÉS DE PARÂMETROS FÍSICOS  
( ICE e % Ro ), QUÍMICOS ( BIOMARCADORES ) E  
FISICO-QUÍMICOS ( PIRÓLISE ROCK-EVAL ).

Aluno: MARCO ANTONIO DA SILVA BRAGA

Orientador: Prof. JOÃO GRACIANO MENDONÇA FILHO

Rio de Janeiro  
Janeiro, 2001

M  
GL  
B821C

198990

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida e por todas as bênçãos que recebo.

Ao orientador Prof. João Graciano Mendonça Filho pela dedicação em todas as etapas desse trabalho.

À PETROBRÁS, que cedeu todo o material necessário para a realização da pesquisa.

Taíssa Rêgo Menezes, pela paciência dispensada à minha pessoa.

Aos meus pais Carlos Alberto e Mara Lucia, avós Maria Augusta e Debora Mendes e familiares Valter Leal, Maria Cecília, Fernanda Maria, Antonio Marco e Marcela Nascimento Braga pelo apoio, dedicação, consideração e respeito dispensados.

Especialmente, agradeço ao meu avô, Lycurgo Silva Braga, que esteve presente em todas as etapas de minha formação acadêmica, dando apoio e incentivo em todos os momentos desta difícil jornada.

## ÍNDICE

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Resumo

Abstract

I. INTRODUÇÃO.....	7
I.1 BREVE HISTÓRICO .....	9
I.2 BACIA DO PARANÁ.....	13
I.3. FORMAÇÃO IRATI.....	17
II. ÁREA DE ESTUDO.....	21
II.1 PERFIL LITOLÓGICO.....	21
II.2 AMOSTRAGEM E DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS .....	24
III. METODOLOGIA.....	26
III. 1.EXTRAÇÃO POR SOLVENTES ORGÂNICOS.....	26
III.1.1 Técnica .....	27
III.2. Cromatografia Líquida.....	28
III.2.1Técnica.....	28
III.3.Indicadores Geoquímicos Moleculares.....	30
III.3 .1CROMATOGRAFIA GASOSA.....	31
III.3.2. Indicadores Geoquímicos Moleculares (Técnica) (Biomarcadores)..	32
IV. Parâmetros de Maturação Térmica.....	45
IV.1.Parâmetros Físicos .....	45
IV. 1.1 Índice de Coloração de Esporos(ICE)/ Microscopia em luz branca transmitida.....	45
IV.1.2. Poder reflector da Vitrinita(%Ro)/ Microscopia em luz branca refletida.....	46

IV. 2. PARÂMETROS QUÍMICOS ( MOLECULARES).....	47
IV.2.1. Proporções relativas de Saturados/ Aromáticos/ compostos N, S, O. ( Resinas + Asfaltenos).....	48
IV.2.2. Isomerização na posição C-22 em hopanos homólogos ( $17\alpha(H)$ , $21\beta(H)$ hopanos).....	48
IV.2.3 Isomerização nas posições C-17 e C-21 de hopanos e moretanos em C30.....	49
IV.2.4 Proporção Relativa de Esteranos Regulares .....	50
IV.3- Parâmetros Físico-químicos.....	51
IV.3.1 Pirólise Rock-Eval.....	51
IV.3.1.1.Técnica.....	52
V. Resultados e Discussão.....	54
V.1- Parâmetros Físicos.....	54
V.1.1- Índice de Coloração de Esporos (ICE).....	54
V.1.2- Poder Refletor da Vitritina (%Ro).....	54
V.2- Parâmetros Químicos (Moleculares).....	56
V.2.1- Extrato Orgânico Total (Sat/ Aro/Res+Asf).....	56
V.2.2- Isomerização na posição C-22 em hopanos homólogos( $17\alpha(H)$ , $21\beta(H)$ hopanos).....	59
V.2.3- Isomerização nas posições C-17 C-21 de hopanos e moretanos em C 30.....	61
V.2.4- Proporção relativa de Esteranos regulares $5\alpha(H)$ , $14\alpha(H)$ , $17\alpha(H)$ 20R em C27/ C28/C29.....	63
V.3- Parâmetros Físico-Químicos.....	65
V.3.1- Temperatura Máxima da Pirólise Rock -Eval -(Tmax).....	65
VI- Conclusões.....	67
VII- Referências Bibliográficas.....	69



## Lista de Figuras

Figura 1: Mapa de localização da Bacia do Paraná (Zálan <i>et alli</i> , 1990).	16
Figura 2: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani <i>et alli</i> , 1994).	20
Figura 3: Mapa de localização do Poço RN 80/80.	22
Figura 4: Perfil Litológico do Poço RN 80/80.	23
Figura 5:- 5.1- Unidade Isopreno (2 metil, 1,3 butadieno)	37
5.2- Estruturas moleculares do pristano ( C19) e fitano ( C20)	
Figura 6: Esqueleto carbônico , sistema de numeração e principais rotas de fragmentação dos hopanóides.	40
Figura 7: A principal isomerização dos hopanos	41
Figura 8: Esqueleto Carbônico , Sistema de Numeração e Modelo de Fragmentação do íon m/z 217 (esteranos)	44
Figura 9: A principal isomerização dos esteranos	44
Figura 10: Ciclo de análise e exemplo do registro obtido pelo método da Pirólise Rock-Eval	53
Figura 11: Diagrama Ternário mostrando a composição da fração de hidrocarbonetos em amostras da Formação Irati	58
Figura 12: Diagrama Triangular mostrando a relação entre a composição dos esteranos em fontes biológicas e em ecossistemas (Huang & Meinschein , 1979 , modificado )	64

## **Lista de Tabela**

Tabela I: Poder Refletor da Vitrinita e Índice de Coloração de Esporos das amostras do poço RN – 80/80	<b>55</b>
Tabela II Resultados de Extrato Orgânico Total ((EXT(PPM)/SAT(%)/ARO(%)/Res+Asf(%))	<b>57</b>
Tabela III- Isomerização na posição C-22 em hopanos homólogos	<b>60</b>
Tabela IV- Isomerização de hopanos e moretanos	<b>62</b>
Tabela V- Esteranos (C27(%)/C28(%)/C29(%))	<b>63</b>
Tabela VI- Resultados de Temperatura Máxima da Pirólise ( Tmax (°C) )	<b>66</b>

## RESUMO

A Formação Irati (Permiano Superior) tem sido considerada, por diversos autores, como sendo a mais propícia a apresentar rochas geradoras de petróleo na Bacia do Paraná. Essas rochas contêm matéria orgânica potencialmente geradoras de óleo e se apresentam, em condições normais de soterramento, imaturas ou maduras/super maduras quando termicamente alteradas sob influência local de intrusivas ígneas (diques de diabásio).

Este trabalho tem como objetivo a caracterização da maturidade térmica da matéria orgânica presente em amostras da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no Estado do Paraná foram realizadas análises microscópicas e geoquímicas em 55 amostras, coletadas de um testemunho de sondagem (RN 80/80) da PETROBRÁS, com o intuito de se obter os parâmetros de maturação necessários à caracterização do estágio de evolução térmica da matéria orgânica.

Os parâmetros moleculares de maturação térmica, obtidos através da análise de biomarcadores (cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas), nem sempre estiveram de acordo com aqueles obtidos pelos métodos ópticos.

No entanto, existiu uma correlação positiva, na maioria das amostras, entre os parâmetros físicos(ópticos), físico-químicos (Tmax) e químicos(moleculares), os quais indicaram um estágio pouco evoluído de maturação térmica (imaturidade térmica) para a maioria das amostras analisadas e um estágio super-maturo para algumas amostras que se encontram termalmente alteradas por influência local de intrusivas ígneas.

## ABSTRACT

About fifty samples of the Irati Formation (Upper Permian of Paraná Basin, Brazil) were analysed using different methodologies. These samples were collected from one borehole in the State of Paraná, drilled by PETROBRAS (RN 80/80). The samples are composed of shales, carbonates and siltstones.

Petrographic and Geochemical analysis were carried out using transmitted and reflected white light (Spore Colour Index- SCI and Vitrinite Reflectance- Ro %) and biomarkers analysis (solvent extraction, liquid and gas chromatography and mass spectrometry). The results are interpreted in terms of maturity of the organic matter, as well as the influence of the igneous intrusions (diabase) for its thermal evolution.

Distinct geochemical parameters, obtained from Rock- Eval Pyrolysis (Tmax) and biomarkers analysis (molecular parameters) and opticals parameters (Ro% and SCI) suggest a thermal immature stage for the samples which have not undergone thermal influence from igneous intrusions and a higher degree of maturity for those samples thermally altered.

## I- INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo a caracterização da Maturidade Térmica da matéria orgânica presente em amostras da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no Estado do Paraná.

As amostras analisadas foram coletadas de um testemunho de sondagem (RN 80/80) realizada pela PETROBRAS no Projeto SIX (Superintendência de Industrialização do Xisto, Núcleo de Exploração da Bacia do Paraná - NEXPAR).

Foram realizadas análises microscópicas, composta pelo Índice de Coloração de Esporos (ICE), observação em luz branca refletida, Poder Refletor da Vitrinita (%Ro) e análises geoquímicas (Carbono Orgânico Total – COT, Pirólise Rock-Eval e análise de biomarcadores) de 55 amostras da Formação Irati.

O primeiro acesso ao estudo de Maturidade Térmica é a avaliação da evolução térmica que os sedimentos têm sofrido pelos processos normais de soterramento, ignorando-se os efeitos do aquecimento proporcionado por intrusivas ígneas.

Os folhelhos da Formação Irati foram um dos horizontes preferidos para as intrusões ígneas da Bacia do Paraná. Os efeitos das intrusões nas rochas sedimentares desta Formação, em relação a geração de hidrocarbonetos, parece ter sido muito mais destrutivo que construtivo.

A Formação Irati, por ser considerada a mais propícia a geração de Petróleo da Bacia do Paraná, carece ainda de estudos mais concludentes, especialmente no que se refere ao estágio de evolução térmica (Grau de Maturidade) de suas rochas sedimentares ricas em matéria orgânica profícua a geração de hidrocarbonetos. Sendo assim, o conhecimento das transformações, sofridas pela matéria orgânica, em decorrência do aquecimento proporcionado por intrusivas ígneas (diques de diabásio) se torna de grande valia para caracterização desta Formação como possível geradora de Petróleo na Bacia do Paraná. Poucos autores têm estudado a Formação Irati sob o ponto de vista dos

efeitos térmicos causados por influência de intrusivas ígneas, dentre eles pode-se destacar Quadros (1976), Triguís (1986), Mendonça Filho (1994), Menezes & Mendonça Filho (2000).

Para caracterização do estágio de evolução térmica (grau de maturidade) proposto neste estudo, serão utilizados parâmetros físicos, obtidos por análise microscópica (ICE e % Ro); parâmetros físico-químicos obtidos por análise de Pirólise Rock-Eval(Tmax) e parâmetros químicos (moleculares), obtidos por análise de biomarcadores (extração, cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas).

## I.1 BREVE HISTÓRICO

Diversos autores têm estudado a Formação Irati, sob o ponto de vista estratigráfico e geoquímico, em diferentes localidades da Bacia do Paraná. Muitos deles utilizaram as características petrográficas e geoquímicas das rochas dessa formação para a caracterização de seu potencial para a geração de hidrocarbonetos.

Abreu (1946) procura estabelecer a ordem de grandeza da matéria orgânica na Formação Irati, correlacionando-a como rocha-mãe de petróleo e suas relações com os depósitos de arenitos betuminosos.

Padula (1969) dá informações da Formação Irati desde o Estado de São Paulo até a fronteira do Brasil com o Uruguai, apresentando características químicas e porcentagens de óleo nos folhelhos.

Costa Neto *et al.* (1969) procura estudar a natureza da matéria orgânica e o entrelaçamento com a matéria mineral, apresentando resultados da química do Folhelho Irati no Projeto Xistoquímica.

Wolf & Corrêa da Silva (1976) realizam estudos organo-petrográficos de quatro amostras do folhelho da Formação Irati (Membro São Mateus do Sul, Paraná e Membro Assistência, São Paulo), caracterizando as fácies orgânicas do referido folhelho.

De Giovani *et al.*, (1974) determinam a composição isotópica de amostras de dolomita e argilitos da Formação Irati.

Gibert *et al.* (1974) apresentam resultados químicos da fração saturada do extrato orgânico de amostras de duas camadas diferentes do folhelho Irati em São Mateus do Sul, Paraná.

Quadros (1976) estabelece uma correlação entre o metamorfismo, ocasionado por intrusões ígneas na Formação Irati, com a evolução térmica da matéria orgânica.

Costa Neto *et al.* (1978) estabelecem funções estratigráficas através do Índice Preferencial de Carbono (IPC), razão dos hidrocarbonetos leves em relação aos pesados, paleotemperatura e conteúdo relativo de hidrocarbonetos isoprenóides para uma coluna estratigráfica da Formação Irati (São Mateus do Sul, Paraná), fazendo referências ao efeito do craqueamento de hidrocarbonetos ocorrido por influência local de uma intrusão de diabásio.

Tissot & Welte (1978) mostram que o folhelho Irati apresenta querogênio do Tipo II, baseando-se nas razões atômicas H/C e O/C (Diagrama de Van Krevelen) da matéria orgânica contida nesses sedimentos.

Hunt (1979) fez uma representação gráfica da quantidade de carbono orgânico versus o conteúdo de hidrocarboneto extraível de rochas de diferentes bacias sedimentares, incluindo o folhelho Irati da Bacia do Paraná.

Quadros & Silva Santos (1980) fazem referências sobre os efeitos térmicos das intrusões ígneas sobre o conteúdo orgânico das rochas adjacentes, pertencentes à Formação Irati.

Trigüis *et al.* (1982) estudam a Formação Irati nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e identificam duas fácies orgânicas distintas.

Goulart & Jardim (1982) relatam uma avaliação organogeoquímica das Formações Irati e Ponta Grossa (Bacia do Paraná), dando informações do estágio de evolução térmica e riqueza orgânica dos sedimentos dessas formações.



Espitalié et al. (1983) aplicam diferentes métodos geoquímicos em amostras da Formação Irati e apresentam resultados sobre o tipo de matéria orgânica predominante, potencialidade para geração de hidrocarbonetos, grau de evolução térmica e geração/acumulação de hidrocarbonetos líquidos e gasoso ocasionada pela alteração térmica causada por influência de intrusivas ígneas na Bacia do Paraná.

Burjack (1984) caracteriza a matéria orgânica dispersa nos sedimentos da Formação Irati, nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, através da análise palinológica, petrográfica e organogeoquímica.

Corrêa da Silva & Cornford (1985) efetuam análises petrográficas e organogeoquímicas de duas amostras do folhelhos oleígenos da Formação Irati da região de São Mateus do Sul, Paraná, interpretando os resultados em termos do tipo, maturidade e ambiente deposicional da matéria orgânica.

Trigüis (1986), utilizando parâmetros da petrografia e geoquímica orgânica, investigou a história geotérmica da Bacia do Paraná, discutindo a importância do processo natural de soterramento e aquecimento por intrusões ígneas no potencial de geração de hidrocarbonetos dos sedimentos das Formações Irati, Palermo, Rio Bonito e Ponta Grossa.

Corrêa da Silva & Wolf (1991) investigaram, sob o ponto de vista da petrologia e geoquímica orgânica, folhelhos do Paleozóico Superior da Escócia, França e Sul do Brasil (Formação Irati), com referência ao tipo de ambiente deposicional, diferenças na composição orgânica e geoquímica, além da variação no estágio de evolução térmica desses folhelhos.

Mendonça Filho et al. (1992) realizaram estudos em amostras de folhelhos da Formação Irati coletadas de quatro furos de sondagem no Estado do Rio Grande do Sul, interpretando os resultados em termos do tipo e maturidade da

matéria orgânica, bem como, de sua e potencialidade de geração de hidrocarbonetos.

Santos Neto (1993) caracterizou geoquimicamente o conteúdo orgânico de rochas carbonáticas e pelíticas do Membro Assistência da Formação Irati no Estado de São Paulo, integrando os resultados aos parâmetros petrográficos, sedimentológicos e mineralógicos presentes nesses sedimentos.

Mendonça Filho (1994) fornece informações petrográficas e organogeoquímicas da matéria orgânica dos folhelhos da Formação Irati, no Estado do Rio Grande do Sul, determinando a quantidade, qualidade e estágio de evolução do conteúdo orgânico, caracterizando o potencial de geração de hidrocarbonetos dessa formação.

Mendonça Filho (1999) aplicou estudos de palinofácies e fácies orgânica na sucessão sedimentar permiana da Bacia do Paraná, no sul do Brasil, avaliando o amplo contexto dos fatores gerais que controlam a sedimentação, distribuição e preservação de matéria orgânica, dando ênfase principal à análise paleoambiental.

Menezes e Mendonça Filho, 2000, estudaram uma seção sedimentar da Formação Irati no Estado do Paraná, com vistas a sua caracterização petrográfica, dando informações sobre o conteúdo orgânico e o estágio de evolução térmica.

## 1.2 BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná, situada na parte centro-leste do continente sul-americano, segundo Zalán *et al.* (1990), é uma bacia intracratônica desenvolvida sobre crosta continental e preenchida com rochas sedimentares e vulcânicas que variam de idade do Ordoviciano ao Cretáceo. De acordo com estes autores, a bacia se estende através de uma área de aproximadamente 1.400.000 Km<sup>2</sup>, sendo que, destes, 1.100.000 Km<sup>2</sup> localizam-se em território brasileiro e 300.000 Km<sup>2</sup> no Paraguai, Uruguai e Argentina (Figura 1).

Segundo Milani *et al.* (1994), o pacote sedimentar-magmático da Bacia do Paraná constitui-se de seis grandes seqüências limitadas por expressivas discordâncias regionais: ordovício-siluriana, devoniana, carbonífera-eotriássica, neotriássica, jurássica-eotriássica e neocretácea.

A seqüência mais antiga da bacia tem idade entre o Neo-Ordoviciano e o Eossiluriano, e corresponde litoestratificamente ao Grupo Rio Ivaí que divide-se nas Formações Alto Garças (base), Iapó e Vila Maria (topo). O Grupo Rio Ivaí ocorre numa ampla porção da bacia, se bem que com reduzidas espessuras remanescentes, com seções incompletas e geometria descontínua, frutos de um aparente controle tectônico sobre sua deposição e/ou preservação.

Ao final do ciclo ordovício-siluriano, ocorreu um importante episódio regressivo que deu origem a discordância que marca o topo do Grupo Rio Ivaí. Foram depositados sobre ela a seqüência devoniana, o Grupo Paraná. O Grupo Paraná é composto pelas Formações Furnas e Ponta Grossa, e ocorre nas porções central e norte da Bacia do Paraná, tendo idade entre o Eo- e o Neodevoniano.

No Eocarbonífero, devido a fatores climáticos e tectônicos, atuantes sobre uma ampla área de margem meridional do Gondwana, a sedimentação na bacia

cessou durante um longo período, originando à discordância regional de maior hiato no registro litológico. O desenvolvimento de calotas de gelo nesta área, associado à epirogênese positiva, foi o fator condicionante à inexistência de registro sedimentar extensivo de idade mississipiana na bacia.

A retomada da sedimentação na Bacia do Paraná ocorreu no Westphaliano devido ao degelo. A porção basal da seqüência carbonífera-eotriássica, no intervalo coincidente com o Grupo Itararé (na parte sul) e Formação Aquidauana (na porção norte), corresponde à seção acumulada ainda sob marcante influência glacial. O Grupo Itararé é constituído pelas Formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba.

Em função do degelo e conseqüente subida do nível do mar, a sedimentação carbonífera-permiana assumiu um caráter transgressivo. Essa tendência transgressiva foi quebrada pela entrada de cunhas arenosas da Formação Rio Bonito no Artinskiano/Kunguriano. Tal episódio de reativação de áreas-fonte é atribuído à Orogenia Tardiherciniana na margem ativa do continente. Retomadas as condições transgressivas depositou-se a Formação Palermo.

Durante o intervalo que eram depositadas as Formações Rio Bonito e Palermo, depositou-se na porção centro-oeste da Bacia do Paraná, a Formação Dourados, cronocorrelata àquelas, proveniente de seu flanco ocidental. A Formação Dourados, no topo, passa gradacionalmente para a Formação Irati. Ainda no Neopermiano, houve a deposição de sedimentos correspondentes à Formação Serra Alta.

A porção superior da seqüência carbonífera-eotriássica documenta a progressiva continentalização da Bacia do Paraná, constituída pelas Formações Teresina e Rio do Rastro que são cronoequivalentes à Formação Corumbataí (porção norte da bacia).

No Mesotriássico, um importante evento tectônico influi na evolução das bacias junto à margem sul do Gondwana: a orogenia da faixa de Cabo-La Ventana que foi responsável na Bacia do Paraná, pela transmissão de esforços compressivos continente adentro e fez-se sentir na forma de movimentações positivas em alguns setores da bacia e em áreas-fonte adjacentes. A superfície erosional sobre a qual se assentam as unidades Neotriássicas é a manifestação intraplaca do episódio tectônico colisional.

A sequência neotriássica corresponde as Formações Pirambóia e Rosário do sul.

Os depósitos de idade jurássica são representados pela Formação Botucatu, que corresponde a um extenso campo de dunas que cobriu inteiramente esta porção do continente. No Eocretáceo ocorreu o mais volumoso episódio de extravasamento intracontinental de lavas do planeta, como manifestação magmática dos estágios precoces da ruptura do Gondwana e abertura do Atlântico Sul, sendo este evento magmático representado pela Formação Serra Geral. Na porção basal da Formação Serra Geral, os arenitos eólicos da Formação Botucatu intercalam-se com as lavas, constituindo a sequência jurássica-eocretácea.

A sequência neocretácea da Bacia do Paraná corresponde ao Grupos Bauru e Caiuá, representados por depósitos continentais. Esta sequência ocupou a depressão superficial originada pela carga de derrames vulcânicos, último episódio significativo de subsidência da bacia. Ocorre também no Neocretáceo, magmatismo alcalino em diversos pontos da bacia, tais como Lages (Santa Catarina) e Iporá (Goiás).

Os depósitos sedimentares mais novos de idade terciária, correspondem as Formações Cachoeirinha (na porção norte) e Tupanciretã (na porção sul).



Figura 1: Mapa de localização da Bacia do Paraná ( Zálan *et al.* , 1990 )



### I.3. FORMAÇÃO IRATI

A seqüência sedimentar correspondente à porção basal do Grupo Passa Dois (Mendes, 1967), situada estratigraficamente acima da Formação Palermo (Grupo Guatá) e abaixo da Formação Serra Alta (Grupo Passa Dois), foi denominada de Formação Irati por White (1908), utilizando este nome para designar a seqüência de folhelhos com restos do réptil *Mesosaurus brasilienses*, que aflora na cidade homônima no Estado do Paraná (Schneider et al., 1974).

Em território brasileiro, a área aflorante da Formação Irati tem a forma de um grande "S", que inicia no Estado de São Paulo e prolonga-se por aproximadamente 1700 Km, continuamente, até a fronteira do Brasil com o Uruguai (Padula, 1969).

A Formação Irati se constitui na última fase de sedimentação permiana da Bacia do Paraná, consistindo de folhelhos e argilitos cinza escuros, folhelhos cinza escuros, betuminosos, siltitos, arenitos e calcários associados, apresentando ocorrência generalizada na bacia com espessuras da ordem de 40m em superfície, sendo dividida, nos Estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina, nos membros Assistência e Taquaral.

Muitas interpretações, subdivisões, e variadas denominações têm sido atribuídas nas várias regiões onde ocorre a Formação Irati. A estratigrafia desta formação, desde que foi proposta por White (1908), tem sofrido várias modificações. A bibliografia sobre tal formação foi sumarizada e discutida por Mendes (1967) e Bigarella (1972).

Carvalho (1932), em seu reconhecimento geológico do Rio Grande do Sul, delimitou a ocorrência do Grupo Passa Dois à área de Dom Pedrito e São Gabriel, considerando como superiores a este Grupo os sedimentos aflorantes acima do Tubarão, na área a leste de São Sepé.

Segundo Gordon Jr. (1947), o Membro Serra Alta está representado pelos siltitos sobrepostos aos folhelhos oleígenos da Formação Irati, incluindo, tal seqüência, na Formação Estrada Nova.

Para a seqüência de siltitos argilosos do Estado de São Paulo, situados no topo do Grupo Tubarão (Rocha Campos, 1967), foi proposta a designação de Membro Taquaral por Barbosa & Almeida (1949).

Machado & Castanho (1956) descreveram as estruturas internas e as litologias do Grupo Passa Dois, caracterizando a Formação Irati, na Mina do Leão, em pesquisa na região carbonífera do Rio Grande do Sul.

O Membro Taquaral foi incorporado à Formação Irati, no Estado de São Paulo, por Barbosa & Gomes (1958) que subdividiram tal formação em um membro superior, denominado Membro Taquaral, e um inferior, de caráter betuminoso, denominado Membro Assistência.

Mendes et al. (1966) consideram os siltitos do membro Serra Alta semelhantes aos siltitos localizados na base e entre as camadas de folhelhos oleígenos, designando informalmente, para os Estado de Santa Catarina, os siltitos sotopostos aos folhelhos oleígenos, de Facies Joaquim Távora (incluída no Grupo Tubarão), e de Fácies São Mateus, os siltitos intercalados. No estado de São Paulo a designação Facies Ribeirão Grande, para os siltitos intercalados, e Fácies Paranapanema para os siltitos sobrepostos (incluídos na Formação Estrada Nova), também foram propostas informalmente pelos autores.

Mendes & Fulfaro (1966) elevam a Fácies Joaquim Távora à categoria de Membro, mantendo-o no Grupo Tubarão, em concordância com Mendes *et al.* (1966).

Padula (1969) situa a Formação Irati no Grupo Estrada Nova da Série Passa Dois, classificando tal formação, em duas fácies sedimentares distintas:



uma, representada por folhelhos oleígenos cinza escuro a preto e folhelhos não betuminosos cinza escuro, e outra com argilitos cinza escuro e dolomitos.

A Formação Irati foi datada por Daemon & Quadros (1969), como sendo de idade Kazaniana.

Figueiredo Fo. (1971) considera duas fácies para a Formação Irati no Estado do Rio Grande do Sul: Fácies Tiarajú, representada tanto pelos folhelhos oleígenos e calcários associados, como pelos siltitos intercalados e subjacentes, e Fácies Valente, compreendendo os siltitos que ocorrem entre a Fácies Tiarajú e a Formação Estrada Nova.

Bigarella (1972) propõe uma divisão da Formação Irati no Estado do Rio Grande do Sul, em Membro Serra Alta, correspondendo à Fácies Valente, e Membro Tiarajú, correspondente à Fácies homônima.

Utilizou-se, no presente trabalho, a coluna estratigráfica da Bacia do Paraná proposta por Milani *et al.* (1994) (figura 2), visando a uniformização da nomenclatura estratigráfica utilizada neste trabalho e a eliminação de interpretações de caráter local proposta por diversos pesquisadores, desde os trabalhos pioneiros de White (1908), seguido por Sanford & Lange (1960), Daemon e Quadros (1969), Northfleet *et al.* (1969), Schneider *et al.* (1974), Soares *et al.* (1974), Almeida (1980), Fulfaro *et al.* (1982), Gama Jr. *et al.* (1982), até Zalán *et al.* (1990) e Milani *et al.* (1994).



# CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ

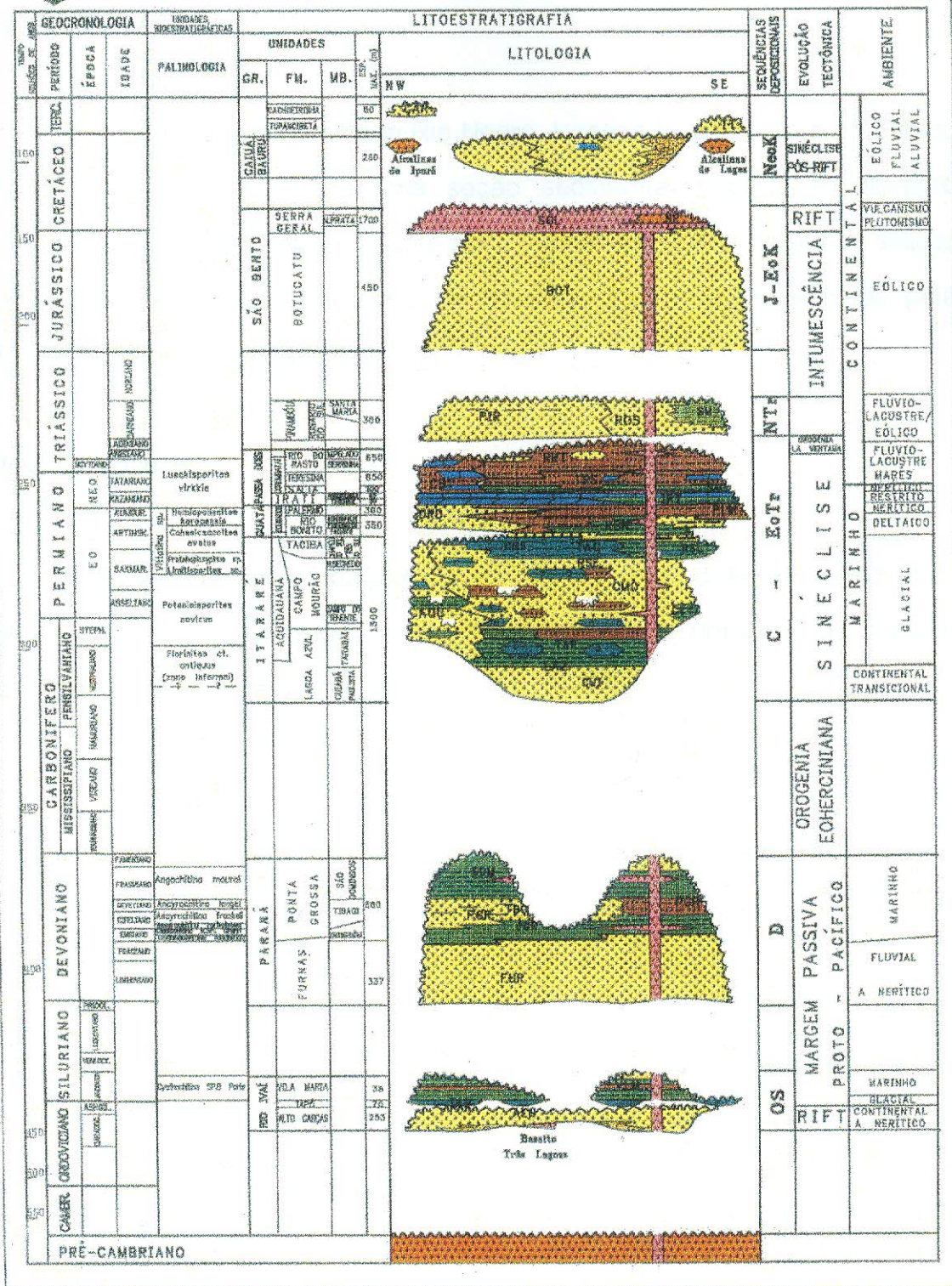


Figura 2 : Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani et al . , 1994)

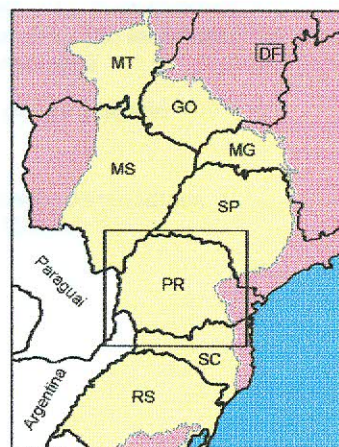
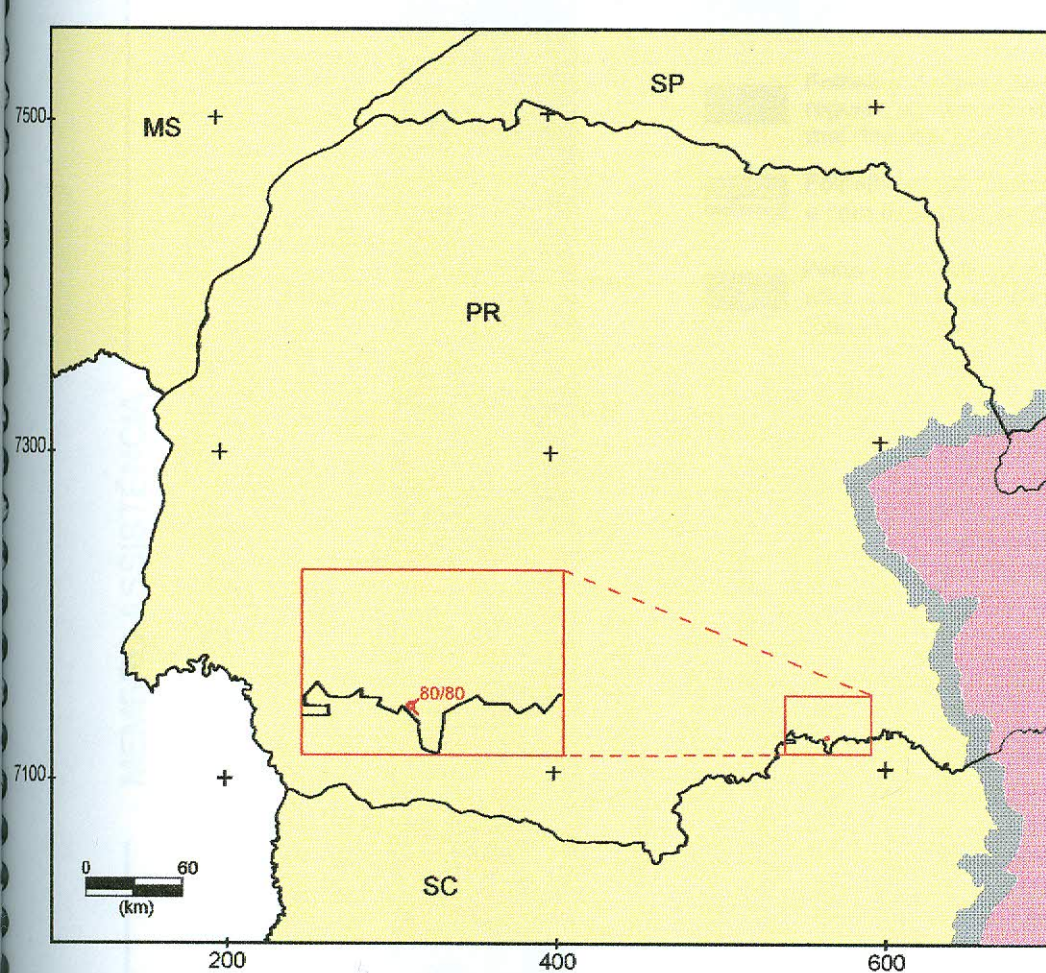
## **II. ÁREA DE ESTUDO**

A área de estudo, denominada Rio Negro, localiza-se a noroeste do Estado do Paraná, onde foi analisada uma seção sedimentar relativa ao Membro Assistência da Formação Irati, composta por folhelhos oleígenos, folhelhos sílticos e margas, coletadas do testemunho de sondagem RN 80/80 realizada pela PETROBRAS no Projeto SIX. (Figura 3).


### **II.1 PERFIL LITOLÓGICO**

A seção sedimentar estudada é constituída por uma sucessão de folhelhos oleígenos pretos, intercalados com margas castanhas e um nível de folhelho síltico cinza escuro (Figura 4).





**BACIA DO PARANÁ**  
 Detalhe "Estado do Paraná"

 Poços Projeto SIX

Fonte: Núcleo de Exploração da Bacia do Paraná - NEXPAR/PETROBRAS

Figura 3 : Mapa de localização do Poço RN 80 /80 .

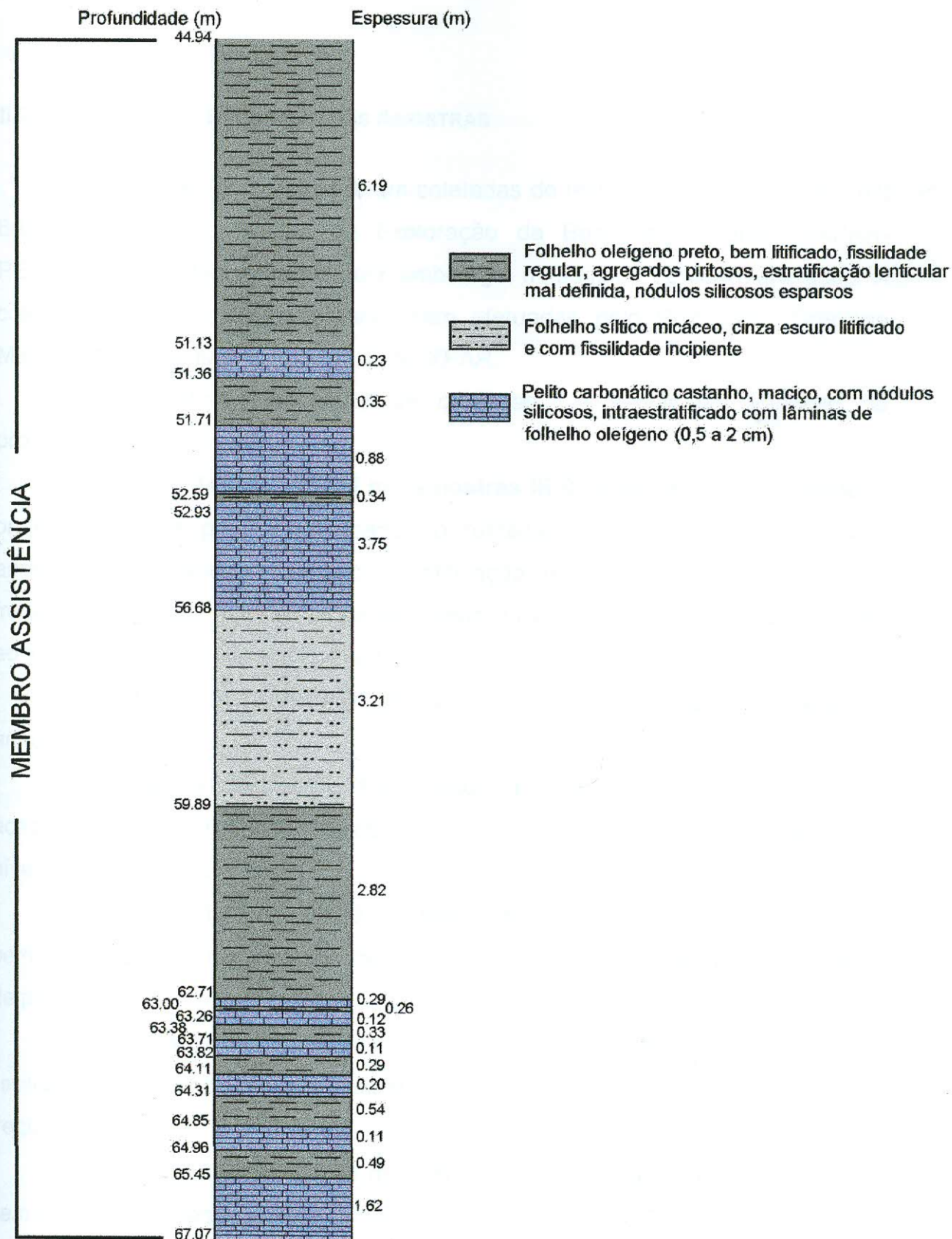


Figura 4 : Perfil Litológico do Poço RN 80/80.

Fonte: Núcleo de Exploração da Bacia do Paraná , NEXPAR / PETROBRAS .



## II.2 AMOSTRAGEM E DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Um total de 56 amostras foram coletadas do testemunho de sondagem RN 80/80, cedido pelo Núcleo de Exploração da Bacia do Paraná NEXPAR-PETROBRAS, e denominadas pela simbologia IR seguida de sua numeração. A coleta e descrição das amostras foram efetuadas pelo Prof. João Graciano Mendonça Filho e pesquisadores do NEXPAR.

Tais amostras encontram-se descritas a seguir por intervalo de profundidade:

- **Intervalo 44,94m - 51,13 m - amostras IR-01 a IR-16:** Folhelho oleífero preto no topo e preto-acastanhado no restante do intervalo; bem litificado, apresentando fissilidade regular; estratificação mal definida, níveis argilosos freqüentes e calcita nos planos de fissilidade (1 a 8 mm de espessura). Próximo ao topo encontra-se metamorfoseado.

- **Intervalo 51,13 m - 51,36 m:** Marga castanha, maciça. Cavidades angulosas e vazias.

- **Intervalo 51,36 m - 51,71 m - amostra IR-17:** Folhelho oleífero preto-acastanhado, bem litificado, fissilidade regular; estratificação mal definida, com níveis argilosos freqüentes.

- **Intervalo 51,71 m - 52,59 m - amostras IR-18 a IR-20:** Marga castanha, bem litificada. Nódulos silicosos freqüentes, achatados, centimétricos com halos de pirita.

- **Intervalo 52,59 m - 52,93 m:** Folhelho oleífero preto-acastanhado, com fissilidade regular, bem litificado, estratificação mal definida e com níveis argilosos freqüentes.

- **Intervalo 52,93 m - 56,68 m - amostras IR-21 a IR-30:** Marga castanha, bem litificada. Interestratificada com folhelho oleífero (0,3 a 2,5 cm de espessura; contatos nítidos. Em alguns níveis predomina a estratificação lenticular: lentes margosas isoladas, freqüentes, espessas, às vezes imbricadas e gradando para "wave bedding". Próximo à base leitos maciços e mais espessos, atingindo até 20 cm.

- **Intervalo 56,68 m - 59,89 m - amostras IR-31 a IR-36:** Folhelho siltico micáceo, cinza escuro a preto, medianamente litificado. Fissilidade incipiente. Próximo a base, alguns leitos betuminosos marrons. Contato inferior nítido.
- **Intervalo 59,89 m - 62,71 m - amostras IR-37 a IR-45:** Folhelho oleígeno marrom, bem litificado com fissilidade irregular. Estratificação lenticular mal definida, eventuais filmes de calcita nos planos de fissilidade e nas fraturas, nódulos silicosos esparsos e piritosos.
- **Intervalo 62,71 m - 63,00 m:** Marga castanha, maciça com manchas de betume. Contatos nítidos.
- **Intervalo 63,00 m - 63,26 m - amostra IR-46:** Folhelho oleígeno preto-acastanhado, bem litificado. Estratificação lenticular: lentes silticas, freqüentes, isoladas e delgadas (1 a 3 mm de espessura).
- **Intervalo 63,26 m - 63,38 m:** Marga castanha, maciça com manchas de betume. Contatos nítidos.
- **Intervalo 63,38 m - 63,71 m amostra IR-47:** Folhelho oleígeno preto-acastanhado, bem litificado com estratificação lenticular: lentes silticas, freqüentes, isoladas e delgadas (1 a 3 mm de espessura).
- **Intervalo 63,71 m - 63,82 m amostra IR-48:** Marga castanha, maciça com manchas de betume. Contatos nítidos.
- **Intervalo 63,82 m - 64,11 m:** Folhelho oleígeno preto-acastanhado, bem litificado com estratificação lenticular.
- **Intervalo 64,11 m - 64,31 m amostra IR-49:** Marga cinza-escura, bem litificada, com manchas de betume alongadas e difusas.
- **Intervalo 64,31 m - 64, 85 m amostras IR-50:** Folhelho oleígeno preto-acastanhado, bem litificado. Estratificação lenticular: lentes silticas, freqüentes, isoladas e delgadas (1 a 3 mm de espessura).
- **Intervalo 64,85 m - 64,96 m:** Marga cinza-escura, bem litificada, com manchas de betume alongadas e difusas.
- **Intervalo 64,96 m - 65,45 m amostras IR-51 a IR-52:** Folhelho oleígeno preto-acastanhado, desagregado com estratificação lenticular.

- **Intervalo 65,45 m - 67,07 m amostras IR-53 a IR-56:** Marga cinzenta, predominante, bem litificada. Forma leitos maciços com manchas de betume e intercalados a intervalos regulares por leitos mais betuminosos mais delgados.

### III. METODOLOGIA

A metodologia empregada foi aquela utilizada em análises de rotina da Petrobrás, e é descrita como se segue:

#### III.1 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE ORGÂNICO

A matéria orgânica que é extraída de um sedimento é usualmente expressa como a quantidade de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) + compostos N,S,O (moléculas policíclicas de alto peso molecular com átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio), em ppm ou em miligramas de extrato por grama de carbono orgânico (mg/g.C.org.). Os hidrocarbonetos que são avaliados são usualmente a fração C15+, uma vez que os componentes de pesos moleculares inferiores são freqüentemente perdidos durante o procedimento analítico.

De acordo com Tissot & Welte (1984), geralmente a proporção de extrato orgânico em um sedimento antigo está entre 20 e 200 mg/g de carbono orgânico total e são dependentes da riqueza de uma rocha geradora e da presença ou não de hidrocarbonetos migrados nos sedimentos.



### III.1.1 TÉCNICA

Para extração do betume (matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos) da rocha total, foi utilizado o sistema de extração por "sohxlet", onde o processo de preparação da amostra é semelhante ao utilizado para carbono orgânico total.

A extração foi realizada em um conjunto "sohxlet" - condensador - balão. Primeiramente colocou-se a amostra no cartucho de celulose, acondicionando-o, posteriormente, no interior do "sohxlet" - condensador. No balão foi colocado aproximadamente 200ml de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) com pequenas quantidades de cobre ativado, para retenção do enxofre da amostra. O sistema foi aquecido entre 40°C e 60°C durante 24 horas. Com o aquecimento ocorreu a evaporação do solvente (diclorometano) atingindo o "sohxlet". No condensador, a água circulante fez com que o solvente, evaporado, se condensasse e recaísse no cartucho de celulose filtrante, sobre a amostra, extraíndo o betume. Após a extração, o solvente restante foi evaporado em banho-maria a 40°C, sob leve fluxo de nitrogênio. Finalmente, o extrato foi pesado até a obtenção de peso constante, obtendo-se, assim, a quantidade de extrato em gramas ou ppm. Este procedimento foi realizado no Centro de Excelência em Geoquímica- CEGEQ do CENPES PETROBRÁS.

### III.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

O fracionamento, por cromatografia líquida, do extrato orgânico obtido através da extração por solventes orgânicos, oferece parâmetros que podem auxiliar na interpretação da evolução térmica e do tipo de matéria orgânica que a rocha geradora contém (Hunt, 1979; Tissot & Welte, 1984).

A razão dos hidrocarbonetos saturados (alifáticos) para os hidrocarbonetos aromáticos e o potencial em hidrocarbonetos são função do tipo de matéria orgânica e estágio de evolução térmica do sedimento (Tissot & Welte, 1984).

#### III.2.1 TÉCNICA

O extrato obtido pelo processo de extração por solventes orgânicos foi analisado por cromatografia em fase líquida, a qual objetiva a separação das frações de parafinas (hidrocarbonetos alifáticos), aromáticos (hidrocarbonetos aromáticos) e compostos NSO (moléculas policíclicas de alto peso molecular com átomos de N, S, e O).

Em uma bureta soldada a um balão foi colocado algodão extraído e aproximadamente 1 cm de cobre coloidal sendo, posteriormente, lavada com acetona (retirada de água) e adicionado, com vibração constante, 3 cm de sílica gel e 3 cm de alumina, sempre deixando a torneira da bureta aberta. A coluna foi drenada até o topo da alumina.

Para a preparação do cobre coloidal, solubilizou-se 45g de sulfato de cobre em 500ml de água. Em outro becher, colocou-se 25ml de água e acrescentou-se 15g de zinco em pó. Adicionou-se lentamente tal mistura (zinco solubilizado) ao primeiro becher contendo sulfato de cobre, lavando a mistura

algumas vezes. Transferiu-se o precipitado para uma cuba, completou-se com água e congelou-se (o cobre coloidal deve ser mantido sempre a baixas temperaturas).

Colocou-se, na coluna, um pedaço de algodão extraído, compactando-o com um bastão de vidro onde foi derramada água contendo cobre coloidal.

Em seguida, com o auxílio de um frasco lavador, adicionou-se alguns mililitros de acetona, secando totalmente a coluna. Passou-se, pela coluna, alguns mililitros de tolueno. Dissolveu-se o extrato orgânico em alguns mililitros de tolueno e transferiu-se tal mistura para a coluna. Passou-se, então, tolueno até que todo extrato fosse removido. Concentrou-se em "sohxlet", transferiu-se para vidros tarados e evaporou-se em banho-maria (40°C) com fluxo de nitrogênio. Pesou-se o material restante e efetuou-se a cromatografia em fase líquida.

A amostra (extrato) foi solubilizada em pequenas quantidades de ciclohexano fazendo-se a transferência da amostra para coluna com auxílio de uma pipeta Pasteur. A coluna foi drenada até o topo da alumina (não deixando secar a alumina), adicionou-se 30ml de *n*-pentano para solubilização das parafinas, fazendo-se novamente a drenagem da coluna até o topo da alumina, recolhendo-se, posteriormente, em um balão.

Posteriormente, adicionou-se 30ml de solução 60% de *n*-pentano (18ml) e 40% de tolueno (12ml) para solubilização dos compostos aromáticos recolhendo-se, novamente, em balão.

Após tal processo, adicionou-se 30 ml de solução de 60% de tolueno (18ml) e 40% de metanol (12ml) para solubilização das resinas e asfaltenos, recolhendo-se em balão.

Obs.: Para garantia da remoção total das resinas e asfaltenos, adiciona-se 15ml de clorofórmio, ou mais, dependendo da quantidade de resinas e asfaltenos presentes na amostra.

Após o recolhimento das três frações em balão, concentrou-se, cada uma das frações, em "sohxlet", fazendo-se, em seguida, a transferência do conteúdo dos balões para vidros tarados, evaporados em banho-maria (40°C) sob fluxo de nitrogênio. Pesou-se a amostra até se obter peso constante e, após, fez-se a percentagem dos hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO que compõem o extrato orgânico total. Este procedimento foi realizado no Centro de Excelência em Geoquímica-CEGEQ do CENPES PETROBRÁS.

### **III.3 INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES (BIOMARCADORES)**

Em 1934, Alfred Treibs descobriu pigmentos de porfirina em folhelhos e a ligação destes compostos orgânicos com o precursor clorofila.

O termo "fósseis químicos" foi usado primeiramente por Eglinton & Calvin (1967) para descrever compostos orgânicos na geosfera cujo esqueleto carbônico sugeriria uma ligação direta com um produto natural conhecido. Em 1969 Speers & Whitehead introduziram o termo "marcadores biológicos" e Calvin (1969) chamou tais compostos de "fósseis moleculares". O termo "biomarcadores" (Seifert & Moldowan, 1981) é, atualmente, o mais usado.

A matéria orgânica sedimentar contém assembléias complexas de marcadores biológicos, os quais são compostos que têm preservado, no total ou em parte, seu esqueleto básico durante e após a diagênese, sendo um reflexo do composto precursor do organismo que contribuiu com a matéria orgânica ao tempo de deposição do sedimento (Eglinton, 1973).

Os hidrocarbonetos que são caracterizados como os melhores marcadores biológicos são aqueles que possuem esqueleto esteróide, terpenóide e isoprenóide intacto (Seifert, 1975).

### III.3.1 CROMATOGRAFIA GASOSA (TÉCNICA)

A fração de hidrocarbonetos alifáticos, separada por cromatografia em fase líquida, foi detalhada por cromatografia em fase gasosa, a qual permitiu a obtenção de informações sobre a composição do extrato, principalmente das *n*-parafinas (parafinas normais) e das isoparafinas (parafinas ramificadas).

A análise da fração de hidrocarbonetos alifáticos foi efetuada em cromatógrafo HP 5890A com detector de ionização de chama (FID). O sistema foi operado por injeção automática na forma Splitless (0,89 min. fechamento), usando uma coluna DB-1 de sílica fundida com 30m de comprimento por 0,25mm de diâmetro interno, estando sua parede revestida com um filme de 0,25µm de fase estacionária (metil silicone).

O injetor e o detector (FID) foram mantidos, respectivamente, a temperaturas de 300°C e 320°C, o H<sub>2</sub> foi utilizado como gás de arraste a uma velocidade linear de 50cm/s a 40°C. A coluna foi programada de 40°C até 320°C a uma razão de 4°C/min e a temperatura final foi mantida por 10 minutos. Os resultados foram obtidos através de cromatogramas gasosos. Estas análises foram realizadas no Centro de Excelência em Geoquímica- CEGEQ do CENPES PETROBRÁS.

### III.3.2 INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES (TÉCNICA) (BIOMARCADORES)

A partir das parafinas, obtidas na cromatografia em fase líquida foi efetuado o estudo dos biomarcadores, sendo analisados os terpanos e os esteranos.

A análise foi realizada num espectrômetro de massas HP 5970A, associado a um cromatógrafo a gás HP 1000F, sendo a amostra (fração parafínica) solubilizada com hexano, e 1 µl injetado no cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas, o qual foi operado por injeção na forma splitless com fechamento de 1,5 minutos. He foi utilizado como gás de arraste em uma coluna capilar de sílica fundida com 30 m de comprimento por 0,25mm de diâmetro interno e revestimento com filme DB-5-metil silicone (0,25 µm de espessura).

As temperaturas de injeção, interação com a coluna e da fonte foram mantidas, respectivamente, a 290°C, 285°C e 200°C, numa corrida do tipo SIM (Single Ion Monitoring) com temperatura inicial de 70°C, mantida por dois minutos. Primeiramente, utilizando-se uma razão de 30°C/minuto a temperatura foi elevada a 190°C, sendo posteriormente acrescido 1,5°C por minuto até atingir 250°C. O tempo total de corrida foi de 91 minutos.

O espectrômetro de massas foi empregado como detector do cromatógrafo gasoso, e operou fragmentando as moléculas em pontos específicos de suas estruturas, segundo a fragilidade de certas ligações ou a estabilidade dos fragmentos.

As principais famílias de biomarcadores que foram estudadas são os *n*-alcanos, isoprenóides, esteranos e triterpanos. Os *n*-alcanos e os compostos isoprenóides foram analisados por cromatografia gasosa (CG) e os resultados obtidos através de cromatogramas gasosos. Os esteranos e triterpanos foram

identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), sendo os resultados obtidos através de fragmentogramas de massas. Estas análises foram realizadas no Centro de Excelência em Geoquímica- CEGEQ do CENPES PETROBRÁS. Em seguida far-se-á uma breve descrição das principais classes de biomarcadores analisados.

## 1. Marcadores Biológicos Acíclicos

São descritos os dois principais grupos: Alcanos normais e Isoprenóides acíclicos.

### 1.1 Alcanos normais (*n*-alcanos)

Alcanos normais são hidrocarbonetos acíclicos que formam uma série homóloga conforme a fórmula geral  $C_n H_{2n+2}$ , com o metano ( $CH_4$ ) sendo o primeiro da série.

A distribuição dos *n*-alcanos pode ser importante como um parâmetro ambiental, uma vez que eles podem fornecer indícios sobre sua origem biológica mostrando, geralmente, uma distribuição desde os componentes de baixo até os de alto peso molecular (Hunt, 1979; Tissot & Welte, 1984).

Os parâmetros que são usualmente obtidos dos cromatogramas dos *n*-alcanos incluem a determinação da evolução térmica de rochas geradoras, o tipo de matéria orgânica e o ambiente deposicional dos sedimentos.

Bray & Evans (1961) idealizaram o índice preferencial de carbono (IPC); Phillipi (1965) e Scalan & Smith (1970) sugeriram alguns refinamentos neste método e introduziram o parâmetro de predominância ímpar-par. Tanto o IPC, como o parâmetro de predominância ímpar-par (odd-even predominance - OEP)



representam a razão dos *n*-alcanos com números ímpares de átomos de carbono sobre os *n*-alcanos com números pares de átomos de carbono (medido na faixa do C<sub>25</sub> a C<sub>33</sub>) e que pode ser usada como uma estimativa da extensão da evolução térmica. Os resultados do IPC apresentados por Bray & Evans (1961 e 1965) variam de 2 a cerca de 10 para sedimentos recentes, 1 a 3 para sedimentos antigos e aproximadamente 1 para óleos. Estes autores reconheceram que os valores do IPC diminuía até aproximarem-se da unidade com o aumento da evolução térmica, no pico de geração de óleo.

De acordo com Tissot & Welte (1984), em sedimentos recentes, os *n*-alcanos na faixa do C<sub>25</sub> - C<sub>33</sub> são derivados, normalmente, de matéria orgânica terrestre, enquanto os de peso molecular médio (C<sub>15</sub> - C<sub>17</sub>) são usualmente uma indicação de matéria orgânica marinha. No entanto, cuidado deve ser tomado quando da determinação da fonte dos alcanos normais uma vez que, com o aumento da evolução térmica, ocorreria o craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular, aumentando a abundância relativa dos *n*-alcanos na faixa C<sub>15</sub> - C<sub>17</sub> (Triguís, 1986; Mello, 1992). A presença de material terrestre nos sedimentos, mesmo em pequenas proporções ( $\pm 10\%$ ), define a distribuição dos alcanos normais (Tissot & Welte, 1984), não sendo sempre conveniente classificar a dominância de matéria orgânica terrestre baseada unicamente na distribuição dos *n*-alcanos. Além disso, Mckirdy *et alii* (1986) mostrou que os *n*-alcanos de alto peso molecular poderiam estar relacionados às algas *Botryococcus*.

## 1.2 Isoprenóides acíclicos

Este grupo compreende os alcanos ramificados, formados de várias combinações decorrentes da ligação de unidades isopreno C<sub>5</sub> (figura 5.1)(Tissot & Welte, 1984), resultando nos isoprenóides regulares, com combinação head to tail



(Bendoraitis *et alii*, 1962) e isoprenóides irregulares, com ligação do tipo head to head (De Rosa *et alii*, 1977; Moldowan & Seifert, 1979).

De acordo com Tissot & Welte (1984), os isoprenóides regulares, com o número de carbono variando entre C<sub>9</sub> e C<sub>40</sub>, são as formas mais comuns de ocorrer em matéria orgânica sedimentar, sendo pristano (C<sub>19</sub>) e fitano (C<sub>20</sub>) os mais abundantes (figura 5.2). Brooks *et alii* (1969) sugeriram que pristano e fitano são formados preferencialmente do fitol (cadeia lateral da molécula de clorofila) por processos de oxidação e redução, respectivamente.

A abundância relativa da razão pristano/fitano pode indicar o ambiente deposicional e o tipo de matéria orgânica (Brooks *et alii*, 1969; Powell & Mckirdy, 1973; Didyk *et alii*, 1978). Brooks *et alii* (1969) sugeriram que variações na razão pristano/fitano poderia indicar flutuações no processo de oxidação durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, com altas razões pristano/fitano indicando um ambiente terrestre oxidante e baixas razões podendo ser indicativa de matéria orgânica marinha de ambiente redutor. Didyk *et alii* (1978), em seus estudos de ambientes de sedimentação óxicos e anóxicos, correlacionam a razão pristano/fitano com o ambiente deposicional de sedimentos recentes e antigos, identificando as baixas razões pristano/fitano para os ambientes deposicionais anóxicos e as altas razões pristano/fitano para o processo oposto. Estes mesmos autores demonstraram que a razão pristano/fitano varia com o aumento da evolução térmica, ou seja, os valores devem aumentar para a principal zona de geração de óleo e, em seguida, diminuir (Albrecht *et alii*, 1976). Connan (1974) também indicou que a evolução térmica permite a preservação de pristano sobre fitano, sugerindo que a razão pristano/fitano aumente com a maturação. Recentemente, Ten Haven *et alii* (1987) e Mello *et alii* (1988) sugeriram que a razão pristano/fitano refletiria, provavelmente, a relação entre seus precursores (archaeobactéria para fitano, de acordo com Risatti *et alii*, 1984, tocopherols para

pristano, segundo Goossens *et alii*, 1984 e, de acordo com Brooks *et alii*, 1969, fitol para ambos) e a química do ambiente (salinidade da água e alcalinidade), melhor que simplesmente as condições óxicas/anóxicas de sedimentação, como proposto por Brooks *et alii* (1969) e Didyk *et alii* (1978).

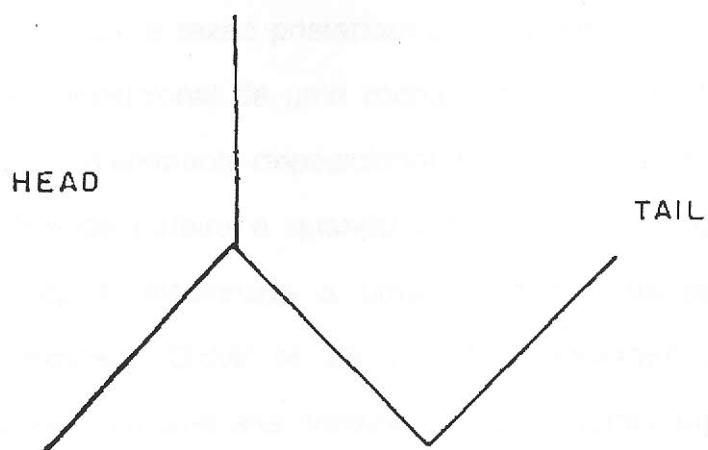


Fig. 5.1 - UNIDADE ISOPRENO ( 2 metil, 1,3, butadieno )

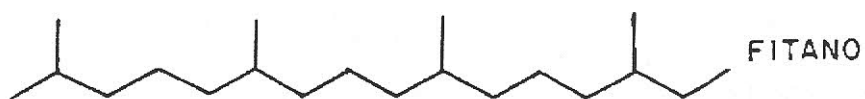


Fig. 5.2 - ESTRUTURAS MOLECULARES DO PRISTANO  
( C<sub>19</sub> ) E FITANO ( C<sub>20</sub> ).

Lijmbach (1975) introduziu a razão pristano/ $n$ -C<sub>17</sub> em óleos brutos como um indicador do ambiente deposicional de uma rocha geradora, sugerindo que quando a razão é maior que 1, o ambiente deposicional da rocha geradora deveria ser relacionado a condições de turfeira e quando a razão é menor que 1, o ambiente de deposição estaria relacionado a uma alternância de condições pantanosas e de água exposta. Didyk *et alii* (1978) observaram que em paleoambientes deposicionais com uma alta contribuição de vegetais superiores, uma quantidade baixa de  $n$ -heptadecano deveria ser esperado, em contraste a um paleoambiente verdadeiramente marinho.

## 2. Marcadores Biológicos Cíclicos

São descritos aqui os dois grupos de maior interesse neste trabalho: terpanos e esteranos.

### 2.1 Terpanos

Os terpanos podem ser divididos em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. Em seguida far-se-á uma discussão do grupo mais importante neste trabalho; os terpanos pentacíclicos com estrutura hopanóide.

Hopanos são os mais comuns e bem estudados terpenóides cíclicos presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleos, sendo encontrados em bactéria e cianobactéria (Ensminger *et alii*, 1974; Van Dorsselaer *et alii*, 1974; Ourisson *et alii*, 1979). A estrutura básica e o sistema de numeração para a série dos hopanos são mostrados na figura 6. A cadeia lateral na posição C-21 pode ter até oito carbonos, originando os hopanos C<sub>30</sub>, os norhopanos (C<sub>27</sub> a C<sub>29</sub>) e os hopanos estendidos ou homohopanos que variam de C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>. O

membro C<sub>28</sub> é menos comum (Kimble *et alii*, 1974; Grantham *et alii*, 1980; Rullkotter *et alii*, 1983; Volkman *et alii*, 1983).

Os hopanóides apresentam dois importantes íons de fragmentação, facilitando a identificação desta classe. O primeiro é o íon m/z 191 formado pela clivagem do anel C incluindo os anéis A e B da molécula e o segundo fragmento é o íon m/z 148 + R baseado nos anéis D e E (figura 6), onde o R refere-se à massa da cadeia lateral R, de forma que a relação m/z do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R. A figura 7 apresenta a principal isomerização dos hopanos.

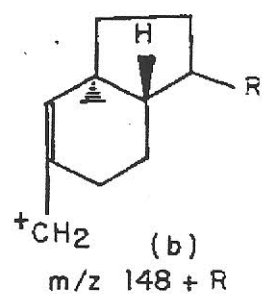
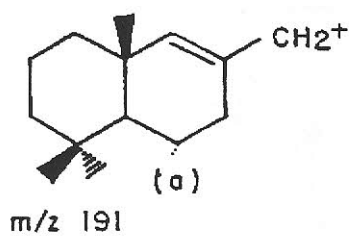
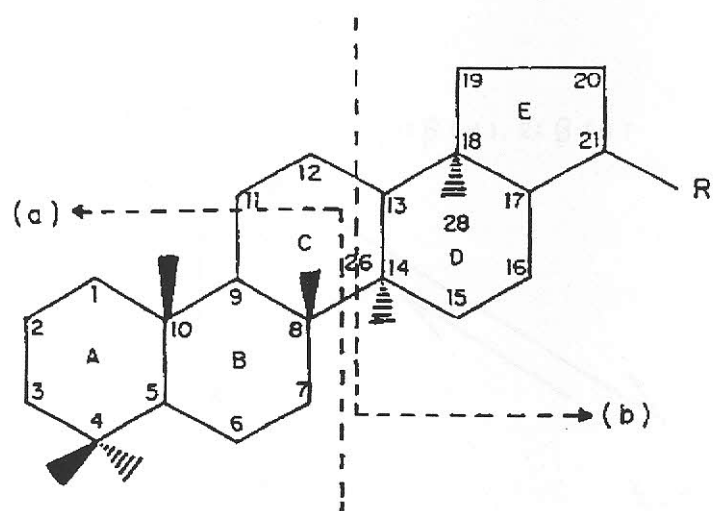


Fig. 6 - ESQUELETO CARBÔNICO, SISTEMA DE NUMERAÇÃO E PRINCIPAIS ROTAS DE FRAGMENTAÇÃO DOS HOPANÓIDES.

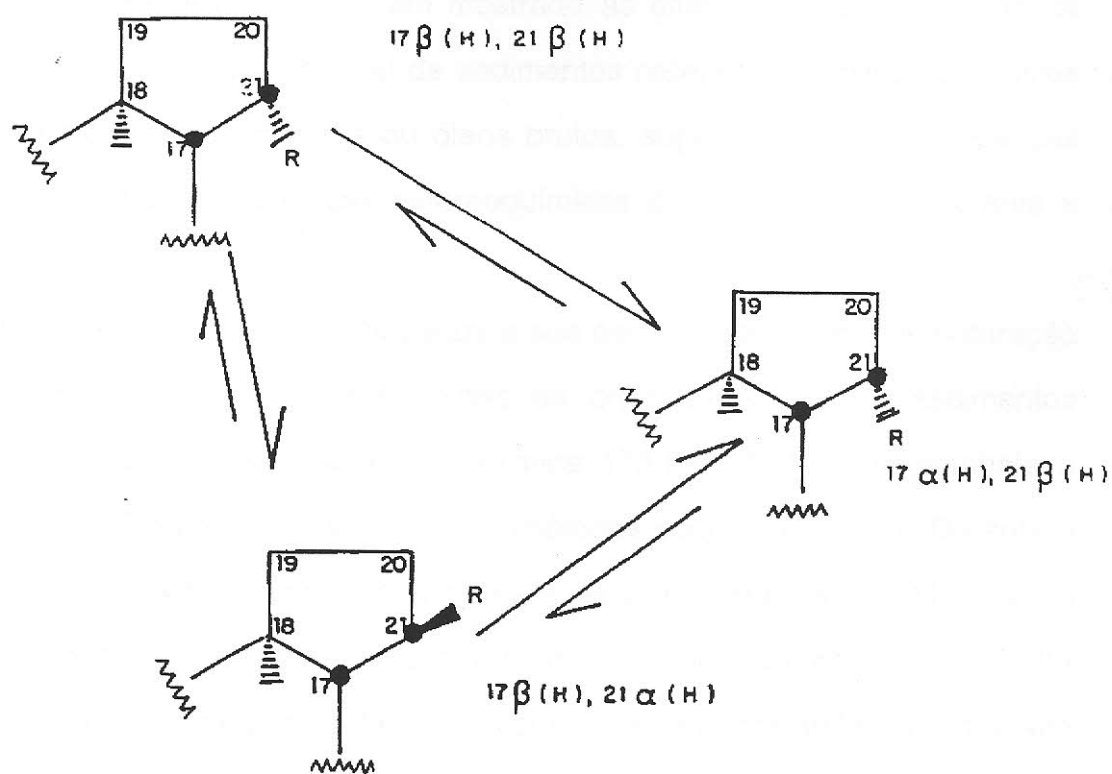


Fig. 7 - A PRINCIPAL ISOMERIZAÇÃO DOS HOPANOS ( Seifert & Moldowan, 1980, modificado) OS  $17\beta(H), 21\beta(H)$  HOPANOS ISOMERIZAM PARA OS  $17\beta(H), 21\alpha(H)$  E  $17\alpha(H), 21\beta(H)$ . POSTERIORMENTE OCORRE A ISOMERIZAÇÃO DOS  $17\beta(H), 21\alpha(H)$  HOPANOS PARA  $17\alpha(H), 21\beta(H)$  HOPANOS.

Ensminger *et alii* (1974) tem mostrado as diferenças na distribuição de triterpanos pentacíclicos (hopanos) de sedimentos recentes ou antigos e aqueles dos sedimentos antigos maduros ou óleos brutos, sugerindo que tais diferenças estão relacionadas às mudanças estereoquímicas desses compostos durante a evolução térmica.

Os estereoisômeros dos hopanos e sua estabilidade durante a maturação são mostrados na figura 7. Hopanóides de organismos vivos e sedimentos imaturos geralmente exibem a estereoquímica  $17\beta(\text{H})$ ,  $21\beta(\text{H})$  com somente a configuração  $22\text{R}$  estando presente nos homólogos superiores a  $\text{C}_{31}$ . Durante a diagênese, esta configuração isomeriza para as mais estáveis  $17\alpha(\text{H})$ ,  $21\alpha(\text{H})$  (moretanos) e  $17\alpha(\text{H})$ ,  $21\beta(\text{H})$  (hopanos). Com o aumento da maturidade, os  $\beta\alpha$  moretanos isomeriza para os  $\alpha\beta$  hopanos como mostrado por Seifert & Moldowan (1980), em experimentos de pirólise de querogênio. Segundo Ensminger *et alii* (1974), em folhelhos maduros e óleos brutos os hopanos com a configuração  $22\text{R}$  estão presentes com os componentes  $22\text{S}$ , em uma razão de 60:40 ( $22\text{S}/22\text{R}$ ).

## 2.2 Esteranos

Esteranos, assim como os terpanos, são largamente usados em estudos de marcadores biológicos. Os esteranos mais comuns em rochas sedimentares e petróleos são os componentes  $\text{C}_{27}$ - $\text{C}_{29}$ , embora componentes de menor peso molecular ( $\text{C}_{21}$ - $\text{C}_{22}$ ) também ocorram (Huang & Meinchein, 1978; Connan *et alii*, 1980; Seifert & Moldowan, 1986). Mais recentemente, Moldowan *et alii* (1985) reconheceram componentes  $\text{C}_{30}$  em alguns sedimentos e óleos de origem marinha. De Leeuw & Bass (1986) e Peakman *et alii* (1986, 1988), consideram que os esteranos são formados da redução de esterenos. Geralmente, é assumido que os esteranos são derivados diageneticamente dos esteróis em organismos



eucariotes, principalmente plâncton e, em menor extensão, em vegetais superiores (Seifert & Moldowan, 1986; Volkman, 1986; De Leeuw & Bass, 1986). As estruturas dos esteranos compreendem os esteranos regulares, os esteranos rearranjados ou diasteranos e os 4-metil-esteranos.

A figura 8 mostra os esteranos regulares com 5 centros epiméricos, nos carbonos de número 5, 14, 17, 20 e 24, que podem sofrer rearranjos durante a maturação. Os esteranos apresentam íon  $m/z$  217 como principal fragmento, correspondendo à quebra do anel C, sendo que alguns apresentam também o íon  $m/z$  218, tais como os de configuração  $14\beta$  (figura 8).

Em sedimentos imaturos os esteranos regulares têm a mesma configuração dos precursores esteróis (figura 9), ou seja,  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ , 20R. De acordo com Mulheirn & Ryback (1977), somente a configuração 20R tem sido reconhecida em esteranos regulares imaturos. A estereoquímica  $14\beta$  (H) foi primeiramente comprovada por Petrov *et alii* (1976), e Seifert & Moldowan (1979) reconheceram que a estereoquímica  $14\beta(H)$  está presente somente para  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ , (20R e 20S), a qual se encontra presente em baixa concentração em sedimentos imaturos. Uma vez que não se conhece nenhum esteroide com aquela configuração, supõe-se que os esteranos  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$  são produtos de isomerização dos esteranos  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  (Mackenzie *et alii*, 1980) ou podendo também ser derivados de precursores  $\Delta^7$ - esteróis presentes em ambientes hipersalinos (Peakman & Maxwell, 1988). Com o aumento do soterramento existe uma elevação na abundância relativa dos isômeros  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  e  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ , 20S em relação a 20R (figura 9), que estabilizam em cerca de 60% (S/S+R).

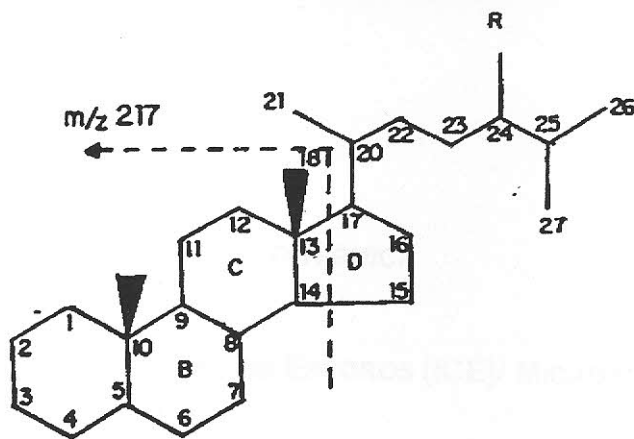


Fig. 8 - ESQUELETO CARBÔNICO, SISTEMA DE NUMERAÇÃO E MODELO DE FRAGMENTAÇÃO DO ÍON  $m/z$  217 (ESTERANOS).

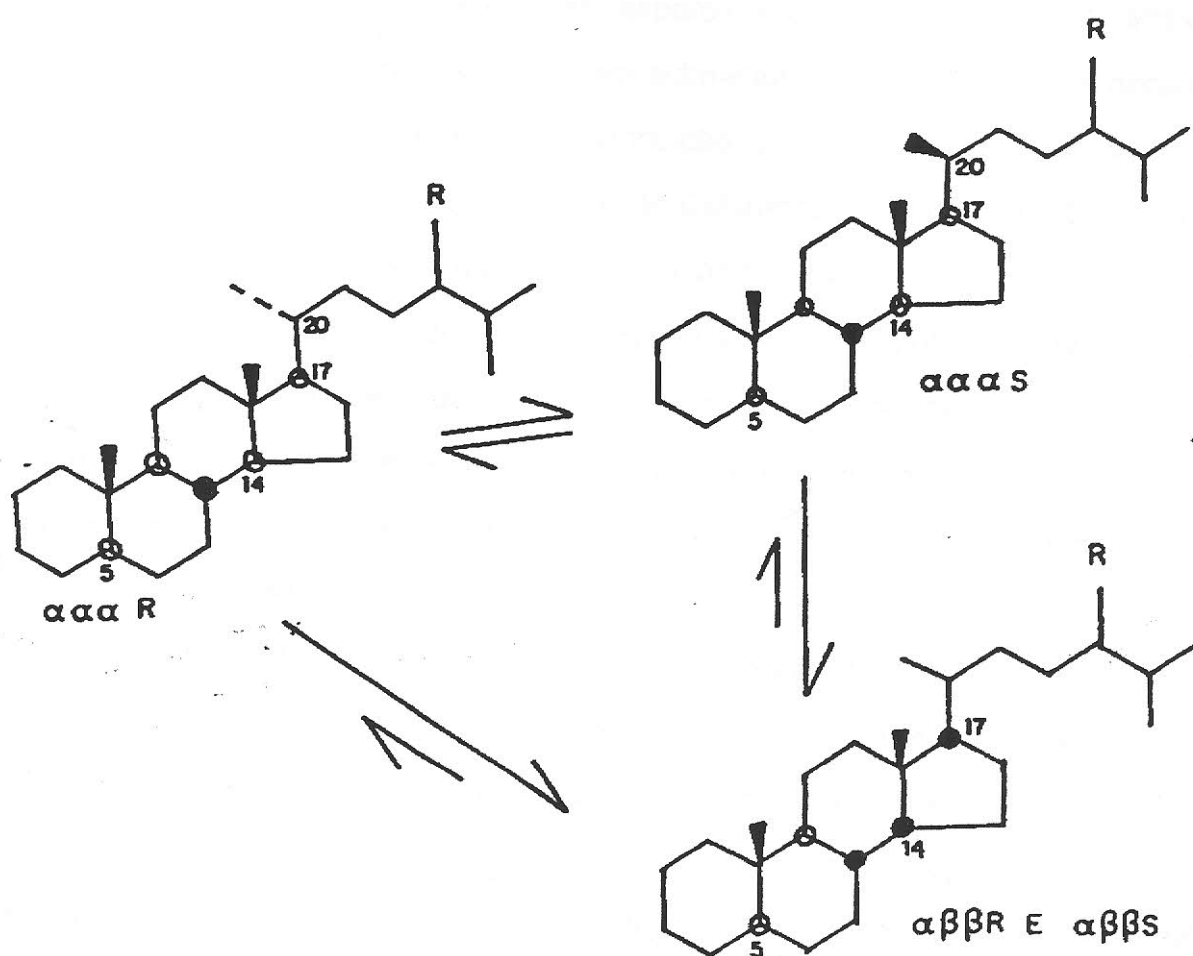


Fig. 9 - A PRINCIPAL ISOMERIZAÇÃO DOS  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  ( $20R$  C29) ESTERANOS (Mackenzie, 1984). A FORMA  $\alpha\alpha\alpha R$  É DOMINANTE NA DISTRIBUIÇÃO DOS ESTERANOS EM SEDIMENTOS IMATUROS. O AUMENTO DA MATURIDADE RESULTA NA ISOMERIZAÇÃO E AUMENTO DA QUANTIDADE DOS OUTROS ISÔMEROS EM UMA RAZÃO DE EQUILÍBRIO PARA  $\alpha\alpha\alpha R : \alpha\alpha\alpha S : \alpha\beta\beta R : \alpha\beta\beta S$  DE 1:1:3:3

#### IV- PARÂMETROS DE MATURAÇÃO TÉRMICA

##### IV.1 PARÂMETROS FÍSICOS

##### IV.1.1 ÍNDICE DE COLORAÇÃO DE ESPOROS (ICE)/ MICROSCOPIA EM LUZ BRANCA TRANSMITIDA

A coloração original de alguns componentes orgânicos das rochas sedimentares, tais como as esporinitas (esporos e grãos de pólen), é alterada de acordo com o efeito térmico à que foram submetidos, tornando-se mais escuros com o aumento da temperatura. A atribuição de valores numéricos a estas variações de coloração constitui o Índice de Coloração de Esporos (ICE), a partir do qual são desenvolvidos estudos de maturação térmica.

Gutjahr (1966) realizou as primeiras pesquisas para utilizar a variação de coloração de esporos e grãos de pólen como uma indicação do estágio de maturação térmica, observando uma variação na coloração dessas partículas desde o amarelo até o marrom escuro, e aplicou o termo "carbonização" para este processo de alteração térmica.

Staplin (1969) introduziu a técnica do Índice de Alteração Térmica (IAT), a qual é baseada nas mudanças de coloração da matéria orgânica em relação ao nível de evolução térmica dos sedimentos. O IAT apresenta uma escala de 1 a 5.

Em 1971, Correia constatou que as variações de colorações dos esporos e grãos de pólen, com o aumento da temperatura, eram mais favoráveis para uma correlação. O Índice de Coloração de Esporos (ICE) utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Barnard *et al.* (1981), o qual apresenta uma escala de 1 a 10 em intervalo de 0,5 e foi designado para dar linearidade com o aumento de profundidade e temperatura. Estes mesmos autores propuseram uma correlação dos dados de ICE com as temperaturas e paleotemperaturas calculadas através da reflectividade da vitrinita (%Ro).

As medidas de ICE utilizadas neste trabalho foram efetuadas por Taíssa Rêgo Menezes no Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica do Departamento de Geologia- IGEO-UFRJ.

#### **IV.1.2 PODER REFLETOR DA VITRINITA (%Ro) MICROSCOPIA EM LUZ BRANCA REFLETIDA**

De acordo com Stach *et al.* (1982), da mesma maneira que as rochas inorgânicas são constituídas por minerais, as rochas orgânicas são constituídas por macerais. O termo "maceral" foi usado primeiramente por Stopes (1935, *apud* Stach *et al.* 1975) para definir os constituintes orgânicos microscópicos do carvão, isolados pelo método da maceração. O sistema que define a classificação dos macerais do carvão é conhecido como Stopes-Heerlen, o qual inclui vitrinita como um grupo de macerais (Stach *et al.*, 1982).

A vitrinita é o mais freqüente e, conseqüentemente, o mais importante grupo de macerais que ocorre em carvões betuminosos e outras rochas com matéria orgânica, e é subdividido em macerais e submacerais, sendo telinita e colinita os macerais mais comuns. Partículas orgânicas do grupo da vitrinita apresentam uma reflectância característica, o que permite diferenciá-las das partículas dos outros grupos de macerais constituintes do carvão e outras rochas orgânicas (Stach *et al.*, 1982). A introdução de medidas fotométricas da reflectância das vitrinitas e a atribuição de valores numéricos a estas medidas tornou este método objetivo e padronizado a nível internacional.

O poder refletor da vitrinita é um dos mais importantes parâmetros utilizado para estudos da evolução térmica da matéria orgânica contida nos

sedimentos, partindo-se do princípio que a reflectância da vitrinita pode representar todos os possíveis intervalos de paleotemperaturas, ao contrário de todos os outros métodos, ópticos ou físico-químicos, que são restritos a determinados níveis de evolução térmica (Hunt, 1979). Teichmüller (1958) aplicou pela primeira vez o poder refletor da vitrinita para avaliar a evolução térmica dos sedimentos na Weaden Basin, Alemanha.

As medidas do Poder Refletor da Vitrinita utilizadas neste trabalho foram efetuadas pelo Professor João Graciano Mendonça Filho no Laboratório de Petrografia Orgânica e do Carvão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### IV.2- PARÂMETROS QUÍMICOS (MOLECULARES)

Nos últimos anos, um número de medidas moleculares de maturação térmica tem sido proposto. Mackenzie (1984) sumarizou os parâmetros moleculares orgânicos que têm sido aplicados na avaliação da evolução térmica. Anteriormente as técnicas utilizadas para identificar a extensão da evolução térmica em querogênios eram principalmente físicas. Medidas moleculares de maturação são baseadas no exame da matéria orgânica extraível, e na identificação de reagentes e produtos de reações químicas que são dependentes da temperatura (Mackenzie, 1984).

Os parâmetros moleculares obtidos pela análise por cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (biomarcadores), tem sido utilizado como indicadores de maturidade por vários autores em diversos trabalhos (Seifert & Moldowan, 1978; Huang & Meinschein, 1979; Seifert *et alii*, 1980; Mackenzie, 1980; Mackenzie *et alii*, 1980; Seifert &

Moldowan, 1981; Larcher *et alii*, 1986; Brosse & Huc, 1986; Trigüis, 1986; Goossens *et alii*, 1988; Mackenzie *et alii*, 1988, etc).

#### IV.2.1 PROPORÇÕES RELATIVAS DE SATURADOS/ AROMÁTICOS/ COMPOSTOS N,S,O (RESINAS+ASFALTENOS).

As razões das concentrações de hidrocarbonetos saturados para aromáticos pode indicar a maturidade dos sedimentos uma vez que esta razão aumenta com a evolução da Maturação Térmica (Tissot & Welte, 1984). O diagrama ternário, sugerido por estes autores, onde são relacionados os percentuais de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos N,S,O (Resinas e Asfaltenos), obtidos por métodos extrativos, é utilizado como um indicativo da composição geral de óleos (Tissot & Welt, 1984) e como um diagrama indicador de maturidade térmica (Rohrback, 1983).

#### IV.2.2 ISOMERIZAÇÃO NA POSIÇÃO C-22 EM HOPANOS HOMÓLOGOS (17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) HOPANOS).

A isomerização na posição C-22 (22R e 22S) nos hopanos em C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> como uma função da evolução térmica foi indicada por Ensminger *et alii* (1974, 1977). A proporção de 22S/22R+22S é dada pela fórmula geral:

$$\frac{22S}{22S + 22R}$$

a qual aumenta a valores superiores a 60% com a elevação da evolução térmica, alcançando este valor antes do pico de geração de óleo (Seifert & Moldowan, 1980). De acordo com Mackenzie *et alii* (1982), a isomerização na posição C-22 pode ser medida em cada número de carbono dos hopanos em C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>, contudo o C<sub>31</sub> deveria ser evitado devido à possibilidade de coeluição do gamacerano com o hopano em C<sub>31</sub>, 22R sendo, provavelmente, o C<sub>32</sub>, o melhor para esta medida.

Seifert & Moldowan (1981) e Mackenzie *et alii* (1983) relatam a evolução térmica medida por parâmetros moleculares de folhelhos cretáceos do Overthrust Belt, USA e concluem que existe uma boa concordância entre a maturidade mostrada pela reflectância da vitrinita e aquela determinada pelas razões de isomerização.

#### IV.2.3 ISOMERIZAÇÃO NAS POSIÇÕES C-17 E C-21 DE HOPANOS E MORETANOS EM C<sub>30</sub>

De acordo com Ensminger *et alii* (1974), as estruturas dominantes de hopanóides em muitos sedimentos imaturos são normalmente 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H), contudo, segundo Quirk *et alii* (1984), os  $\alpha\beta$  hopanos (22R) em C<sub>31</sub> e os hopanóides em C<sub>32</sub> têm sido reconhecidos nos estágios iniciais de diagênese. A estabilidade aumenta na seqüência 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H); 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H); 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H); com 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) sendo a forma mais estável no petróleo e em rochas geradoras maduras (Ensminger *et alii*, 1974; Seifert & Moldowan, 1980). A razão de  $\alpha\beta$  hopanos para  $\beta\alpha$  moretanos mais  $\alpha\beta$  hopanos ( $\alpha\beta/\alpha\beta + \beta\alpha$ ) em C<sub>30</sub> pode elevar-se até 90-100% no início da geração de óleo (Seifert & Moldowan, 1980).



Seifert & Moldowan, (1980) aplicaram a razão de  $\beta\alpha$  moretanos em  $C_{30}$  em relação aos  $\alpha\beta$  hopanos em 6 amostras de uma rocha geradora não identificada que apresentava diferentes níveis de maturidade. Seus resultados indicaram que a rocha geradora madura mostrara um valor de zero e a imatura de 0,45 (45%) para a razão moretano/hopano ( $C_{29}$  e  $C_{30}$ ).

Mackenzie *et alii* (1980) apresentaram as razões de moretanos para hopanos para amostras do Toarcian Shale, Paris Basin. Os resultados mostraram um aumento na presença dos  $17\alpha(H)$  hopanos com o aumento da maturação.

Hoffmann *et alii* (1984) aplicaram as razões de isomerização nos sedimentos e óleos do Mahakan Delta, Indonésia. Os valores da razão para  $\alpha\beta$  hopanos/ $\alpha\beta$  hopanos +  $\beta\alpha$  moretanos mostraram um pequeno aumento com a profundidade, com a amostra mais madura dando um valor de 93% e os resultados da isomerização para as amostras de óleo variando entre 84 e 86%.

Trigüis (1986) aplica as razões de isomerização nas posições C-17 e C-21 de hopanos e moretanos em  $C_{30}$  em amostras das formações Irati, Palermo e Rio Bonito (Bacia do Paraná, Brasil). Os resultados indicaram que as rochas analisadas apresentaram valores, para essa razão de isomerização, variando de 81 a 100%, 63 a 91% e 66 a 88%, respectivamente para as amostras das formações supracitadas.

#### IV.2.4 PROPORÇÃO RELATIVA DE ESTERANOS REGULARES $5\alpha(H)$ , $14\alpha(H)$ , $17\alpha(H)$ 20R EM $C_{27}$ , $C_{28}$ E $C_{29}$

O diagrama triangular que representa a proporção relativa de esteranos regulares em  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  foi proposto por Huang & Meinschein em 1979, baseado no fato de que amostras de ambientes deposicionais similares deveriam



ter, também, uma proporcionalidade similar na distribuição dos esteranos. De acordo com Huang & Meinschein (1979) e Seifert & Moldowan (1986), estas razões possivelmente deveriam também refletir os organismos contribuintes (plâncton X vegetais superiores) como "indicadores ecológicos". Mackenzie (1984) contestou parcialmente a utilização deste diagrama como indicador paleoambiental, sugerindo que tal diagrama seria melhor aplicado como um parâmetro de maturidade. Esta sugestão foi baseada nos dados relatados por ShiJi-Yang *et alii* (1982), cujos resultados, quando registrados graficamente no diagrama triangular, mostraram boas relações com a evolução térmica indicada pelas razões de isomerização.

### **IV.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS**

#### **IV.3.1. PIRÓLISE ROCK-EVAL**

Esta técnica consiste na simulação laboratorial do processo natural de geração de hidrocarbonetos, envolvendo temperaturas experimentais consideravelmente superiores do que aquelas normalmente registradas em subsuperfície, tornando possível, desta maneira, a ocorrência das reações termoquímicas num curto espaço de tempo. Os resultados da pirólise Rock-Eval são registrados através de três picos característicos. O primeiro deles (S1) está relacionado aos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos e que poderiam ser extraídos normalmente por solventes orgânicos; o segundo pico (S2) corresponde aos hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio e o terceiro pico (S3) se relaciona ao dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) liberado durante a pirólise do querogênio (Figura 10).

O parâmetro de maturação  $T_{max}$ . (temperatura máxima) corresponde ao máximo de geração de hidrocarbonetos durante a pirólise, medido no pico S2.

#### IV.3.1.2 – TÉCNICA

O processo de maceração da amostra é semelhante ao do carbono orgânico total, onde cerca de 15 a 20 mg de amostra de rocha pulverizada a 0,177 mm (80 mesh) foi colocada nos cadinhos do pirolizador (GEOCOM, rock-eval II, com microprocessador e impressora/plotadora), que consiste em um forno com aquecimento controlado por um programador de temperatura. A amostra foi aquecida numa atmosfera inerte (hélio) até 550°C, a uma taxa de aquecimento de 25°C/minuto. Os hidrocarbonetos livres liberados foram quantificados pelo detector de ionização de chama (FID), dando o pico S1. Os hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento do querogênio a maiores temperaturas foram medidos, resultando no pico S2. O detector de condutividade térmica mediu o dióxido de carbono liberado, dando o pico S3.

O processo utilizou He (Hélio) como gás de arraste. Um gradiente de temperatura de 25°C/minuto, até atingir 550°C, apresentando um gradiente isotérmico durante 3 minutos, tornou-se necessário. A temperatura final de trapeamento do CO<sub>2</sub> foi de 550°C. Estas análises foram realizadas nos Laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica- CEGEQ do CENPES PETROBRÁS.

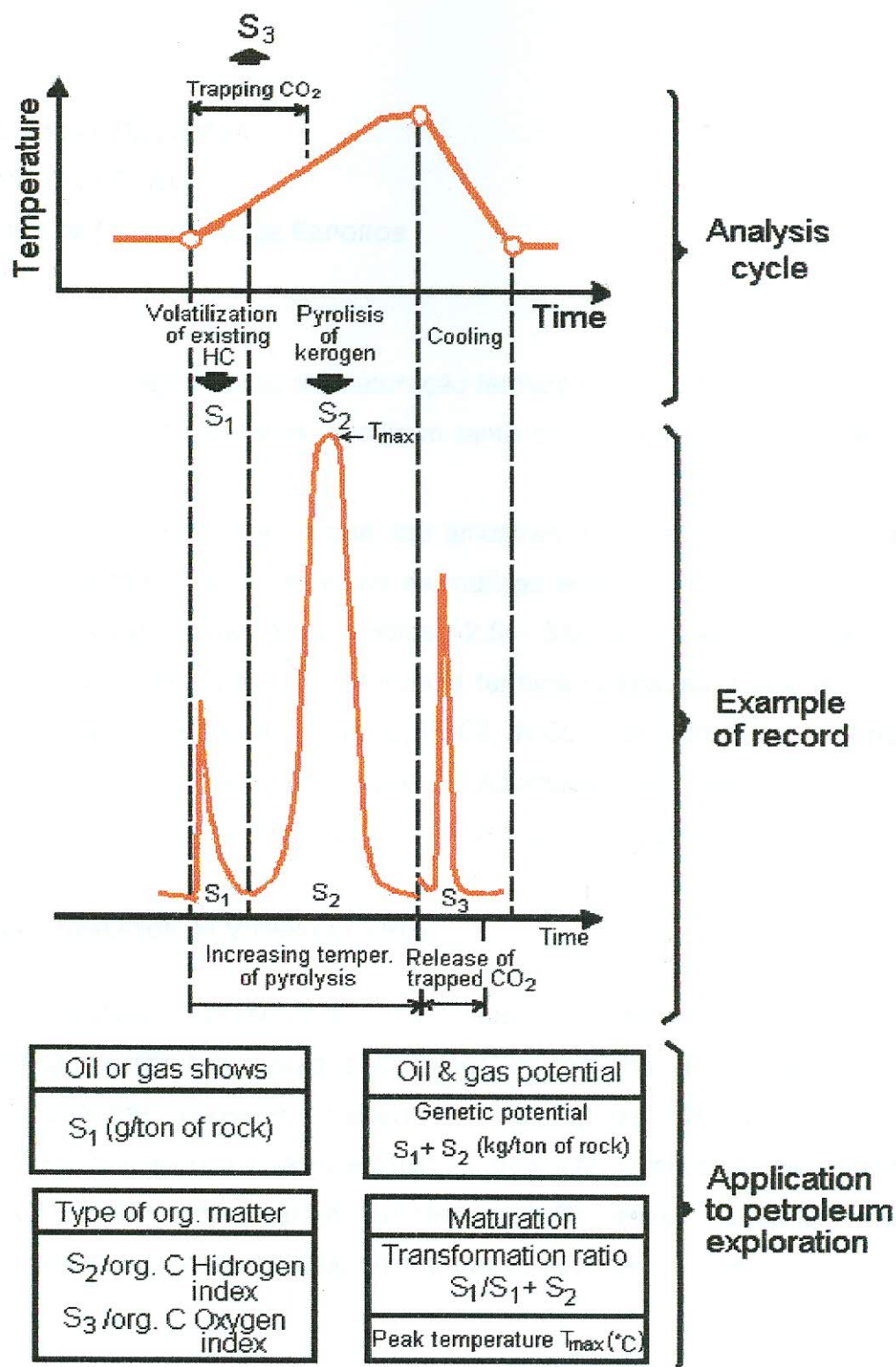


Figura 10 : Ciclo de análise e exemplo do registro obtido pelo método da Pirólise Rock- Eval , (Espitalié *et al.* (1977) , Tissot e Welte ,1984)

## **V- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **V.1 PARÂMETROS FÍSICOS**

#### **V.1.1- ÍNDICE DE COLORAÇÃO DE ESPOROS**

As observações do grau de maturação térmica que podem ser obtidas pelo Índice de Coloração de Esporos recaíram tanto sobre esporos, como grãos de pólen.

A cor predominante na maioria das amostras da seção da Formação Irati estudada é o amarelo, com variações de matizes entre o amarelo claro (índice 2,0 - 2,5) e o amarelo alaranjado (índice 2,5 - 3,0) e o laranja (índice 3,0 - 3,5), indicando um baixo grau de maturidade térmica (amostras imaturas). A cor predominante nas amostras IR-01, IR-02, IR-03, IR-05 é o marrom escuro (índice 8,0 - 8,5) e o preto (índice 10) (Tabela I). Apontando um elevado estágio de evolução térmica para estas amostras (amostras supermaturas).

#### **V.1.2- PODER REFLETOR DA VITRINITA (%Ro)**

Os resultados apresentados na Tabela I representam a análise reflectométrica em vitrinitas, realizada em “plugs” de concentrado de querogênio.

A maioria das amostras apresentaram valores de %Ro variando entre 0,35% e 0,59% indicando um baixo estágio de evolução térmica. Já as amostras IR-01, IR-03, IR-05 apresentaram valores de %Ro entre 1,34% e 1,64%, demonstrando um nível mais elevado de maturação térmica.

**TABELA I: RESULTADOS DE PODER REFLETOR DA VITRINITA E ÍNDICE DE COLORAÇÃO DE ESPOROS DAS AMOSTRAS DO POÇO RN – 80/80**

Amostra	Litologia	Prof.(m)	COT (%)	% Ro	ICE
IR-01	Fol.Oleig	45.00	14.28	1.64	10
IR-02	Fol.Oleig	45.40	14.53		10
IR-03	Fol.Oleig	45.80	14.13	1.34	10
IR-04	Fol.Oleig	46.20	7.85		
IR-05	Fol.Oleig	46.60	4.86	1.35	8.0-8.5
IR-06	Fol.Oleig	47.00	3.28		
IR-07	Fol.Oleig	47.40	11.29	0.59	3.0-3.5
IR-08	Fol.Oleig	47.80	11.44		3.0-3.5
IR-09	Fol.Oleig	48.20	9.09	0.53	3.0-3.5
IR-10	Fol.Oleig	48.60	8.69		
IR-11	Fol.Oleig	49.00	5.23		2.5-3.0
IR-12	Fol.Oleig	49.40	8.99		
IR-13	Fol.Oleig	49.80	10.13	0.46	2.5-3.0
IR-14	Fol.Oleig	50.20	10.53	0.55	2.5-3.0
IR-15	Fol.Oleig	50.60	8.71		
IR-16	Fol.Oleig	51.00	9.29		
IR-17	Fol.Oleig	51.40	8.05		2.5-3.0
IR-18	Marga	51.80	5.89		2.5-3.0
IR-19	Marga	52.20	9.32	0.43	2.5-3.0
IR-20	Marga	52.60	5.21		
IR-21	Marga	53.00	7.34	0.35	2.5-3.0
IR-22	Marga	53.40	4.01		
IR-23	Marga	53.80	6.84	0.46	2.5-3.0
IR-24	Marga	54.20	5.25		
IR-25	Marga	54.60	4.27		2.0-2.5
IR-26	Marga	55.00	3.56		
IR-27	Marga	55.40	3.78		2.5-3.0
IR-28	Marga	55.80	1.73		
IR-29	Marga	56.20	7.69		2.5-3.0
IR-30	Marga	56.60	5.26		
IR-31	Fol.Silt.	57.00	0.43		2.5-3.0
IR-32	Fol.Silt.	57.40	0.48		
IR-33	Fol.Silt.	57.80	0.56		3.0-3.5
IR-34	Fol.Silt.	58.20	0.59		
IR-35	Fol.Silt.	58.60	0.38		3.0-3.5
IR-36	Fol.Silt.	59.00	0.77		
IR-37	Fol.Oleig	59.40	5.55		2.5-3.0
IR-38	Fol.Oleig	59.80	15.6		2.5-3.0
IR-39	Fol.Oleig	60.20	16.97	0.45	2.5-3.0
IR-40	Fol.Oleig	60.60	17		
IR-41	Fol.Oleig	61.00	13.28	0.45	2.5-3.0
IR-42	Fol.Oleig	61.40	17.67		
IR-43	Fol.Oleig	61.80	15.53		2.5-3.0
IR-44	Fol.Oleig	62.20	9.13		
IR-45	Fol.Oleig	62.60	5.98		2.5-3.0
IR-46	Fol.Oleig	63.00	5.84		
IR-47	Fol.Oleig	63.40	4.02		2.5-3.0
IR-48	Marga	63.80	5.33		
IR-49	Marga	64.20	5.55		2.5-3.0
IR-50	Fol.Oleig	64.60	5.69		
IR-51	Fol.Oleig	65.00	4.29		2.5-3.0
IR-52	Fol.Oleig	65.40	3.71		
IR-53	Marga	65.80	1.55		2.5-3.0
IR-54	Marga	66.20	1.58		
IR-55	Marga	66.60	1.64		2.5-3.0

## V.2 PARÂMETROS QUÍMICOS (MOLECULARES)

### V.2.1-EXTRATO ORGÂNICO TOTAL (EXT(PPM)/SAT(%)/ARO(%)/RES+ASF(%))

A tabela II mostra os resultados de Extrato Orgânico Total para 13 amostras de folhelhos da Formação Irati. As amostras apresentam os valores mais elevados de Extrato Orgânico Total (5659,3 a 20060,8 ppm - Tabela II) e Carbono Orgânico Total-COT % (1,55 a 17,00-Tabela II). Estes resultados indicam uma geração precoce de hidrocarbonetos pela matéria orgânica da Formação Irati, isto é, a baixos valores de evolução térmica, o que pode ser verificado no diagrama triangular que relaciona os resultados da extração por solventes orgânicos (Figura 11). De acordo com Trigüis (1986, 1992), os folhelhos oleígenos da Formação Irati geram hidrocarbonetos antes de alcançar a janela de geração.

O diagrama ternário relacionando as porcentagens de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO foi proposto por Tissot e Welte (1978), os quais utilizaram tal diagrama como indicativo da composição total de óleos brutos, posicionando aproximadamente a área correspondente a extratos maduros. Posteriormente, Rohrback (1983) viria sugerir este diagrama como um indicador de maturidade.

De acordo com o diagrama mostrado na figura 11, os valores plotados para as amostras da Formação Irati estão espalhados por uma grande área e representam um trend de maturação. Na realidade, ocorreu uma superestimativa de maturação para as amostras plotadas neste diagrama, devido à geração precoce de hidrocarbonetos a baixas temperaturas.



**TABELA II- RESULTADOS DE EXTRATO ORGÂNICO TOTAL**  
**((EXT(PPM)/SAT(%)/ARO(%)/Res+Asf(%))**

Amostra	Litologia	Prof.(m)	COT (%)	EXT.(PPM)	SAT(%)	ARO(%)	Res+Asf %
IR-01	Fol.Oleig	45.00	14.28				
IR-02	Fol.Oleig	45.40	14.53				
IR-03	Fol.Oleig	45.80	14.13				
IR-04	Fol.Oleig	46.20	7.85	15498.7	46.12	38.35	15.53
IR-05	Fol.Oleig	46.60	4.86				
IR-06	Fol.Oleig	47.00	3.28				
IR-07	Fol.Oleig	47.40	11.29	18810.7	26.55	47.18	26.27
IR-08	Fol.Oleig	47.80	11.44	12586.9	31.23	42.19	26.58
IR-09	Fol.Oleig	48.20	9.09				
IR-10	Fol.Oleig	48.60	8.69				
IR-11	Fol.Oleig	49.00	5.23				
IR-12	Fol.Oleig	49.40	8.99	20060.8	34.6	41.06	24.34
IR-13	Fol.Oleig	49.80	10.13				
IR-14	Fol.Oleig	50.20	10.53	5659.3	49.46	29.5	21.04
IR-15	Fol.Oleig	50.60	8.71				
IR-16	Fol.Oleig	51.00	9.29				
IR-17	Fol.Oleig	51.40	8.05	7114.6	37.3	42.89	19.81
IR-18	Marga	51.80	5.89				
IR-19	Marga	52.20	9.32				
IR-20	Marga	52.60	5.21				
IR-21	Marga	53.00	7.34				
IR-22	Marga	53.40	4.01				
IR-23	Marga	53.80	6.84				
IR-24	Marga	54.20	5.25	10618.2	36.53	32.36	31.11
IR-25	Marga	54.60	4.27				
IR-26	Marga	55.00	3.56				
IR-27	Marga	55.40	3.78				
IR-28	Marga	55.80	1.73				
IR-29	Marga	56.20	7.69				
IR-30	Marga	56.60	5.26				
IR-31	Fol.Silt.	57.00	0.43				
IR-32	Fol.Silt.	57.40	0.48				
IR-33	Fol.Silt.	57.80	0.56				
IR-34	Fol.Silt.	58.20	0.59				
IR-35	Fol.Silt.	58.60	0.38				
IR-36	Fol.Silt.	59.00	0.77				
IR-37	Fol.Oleig	59.40	5.55				
IR-38	Fol.Oleig	59.80	15.6		46.41	34.81	18.78
IR-39	Fol.Oleig	60.20	16.97				
IR-40	Fol.Oleig	60.60	17	16029.8	32.17	39.86	27.97
IR-41	Fol.Oleig	61.00	13.28				
IR-42	Fol.Oleig	61.40	17.67	16953.5	32.31	47.25	20.44
IR-43	Fol.Oleig	61.80	15.53				
IR-44	Fol.Oleig	62.20	9.13				
IR-45	Fol.Oleig	62.60	5.98	9258.2	37.25	40.08	22.67
IR-46	Fol.Oleig	63.00	5.84				
IR-47	Fol.Oleig	63.40	4.02				
IR-48	Marga	63.80	5.33	8349.5	51.43	30.61	17.96
IR-49	Marga	64.20	5.55				
IR-50	Fol.Oleig	64.60	5.69				
IR-51	Fol.Oleig	65.00	4.29				
IR-52	Fol.Oleig	65.40	3.71				
IR-53	Marga	65.80	1.55	17186.3	39.37	14.96	45.67

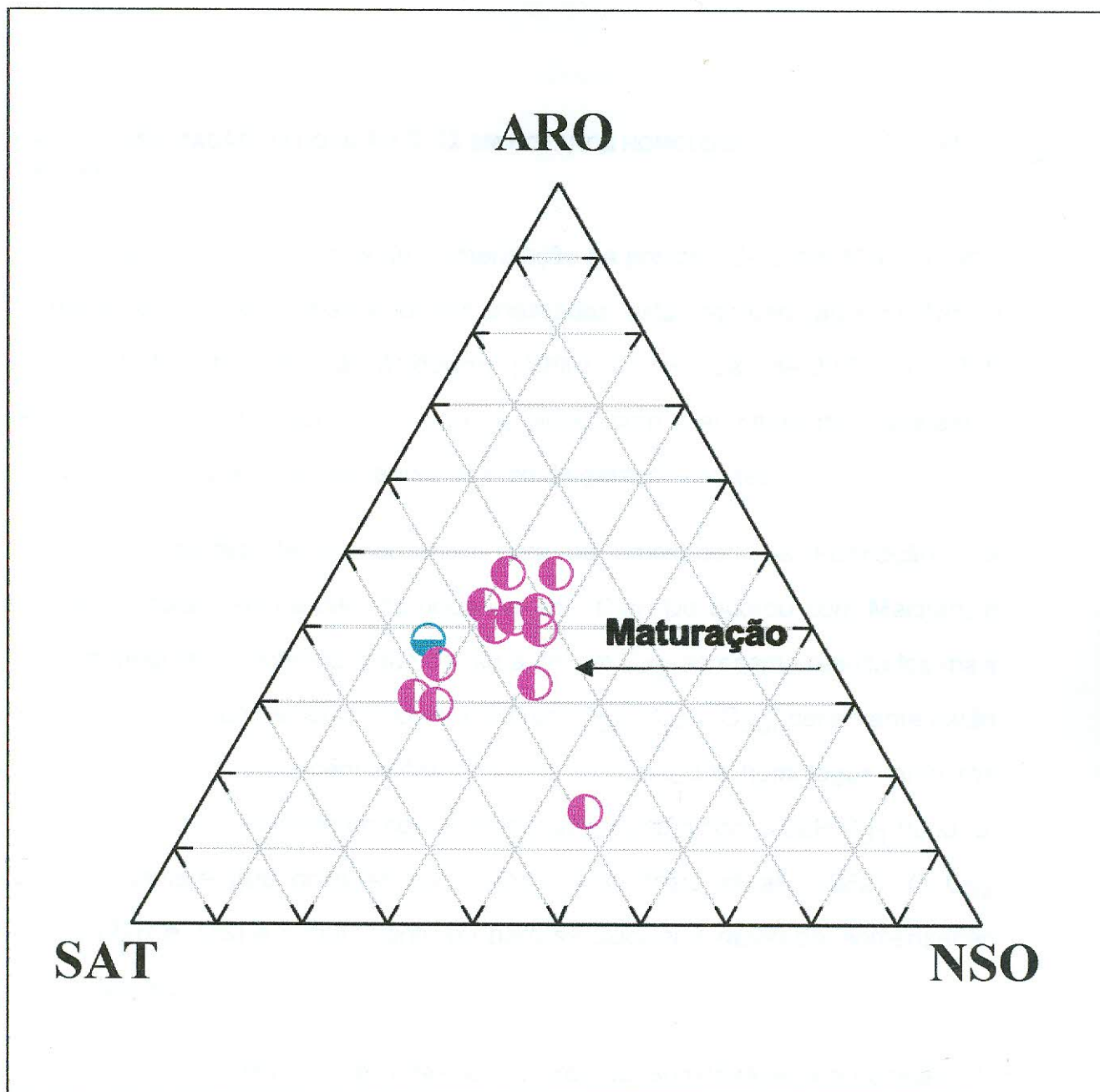


Figura 11: Diagrama ternário mostrando a composição da fração de hidrocarbonetos em amostras da Formação Irati.

### V.2.2- ISOMERIZAÇÃO NA POSIÇÃO C-22 EM HOPANOS HOMÓLOGOS ( $17\alpha$ (H), $21\beta$ (H) HOPANOS)

Os valores das razões de isomerização na posição C-22 em  $17\alpha$  (H),  $21\beta$  (H) hopanos, obtidos para as amostras analisadas, estão representados na Tabela III. De acordo com Seifert & Moldowan, (1980), a proporção de 22S/22R + 22S eleva-se a 61% (valor aproximado do equilíbrio) com o aumento da maturidade, alcançando esta percentagem antes do pico de geração de óleo.

As medidas de isomerização para as amostras da Formação Irati analisadas, foram efetuadas nos hopanos em C<sub>32</sub>. De acordo com Mackenzie (1984) a medida de isomerização nos hopanos em C<sub>32</sub> apresenta resultados mais exatos, uma vez que os homólogos superiores (C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub> e C<sub>35</sub>) geralmente estão presentes em baixas concentrações relativas. No caso dos homólogos inferiores (C<sub>31</sub>), existe a possibilidade de coeluição do gamacerano com o 22R C<sub>31</sub> hopano, devendo, sempre que possível ser evitado (Mackenzie *et alii*, 1982). O C<sub>32</sub> hopano (22R e 22S) é o mais confiável para se calcular a razão de isomerização entre o 22S e o 22R.

Para as amostras analisadas, os valores da isomerização na posição, C-22 nos homólogos em C<sub>32</sub> variam de 0,53 a 0,61 (Tabela III), indicando um percentual máximo de 61%, dentro do valor de equilíbrio estabelecido (50%-60%), equivalente a uma evolução térmica antes do pico de geração de óleo, estabelecido por Mackenzie *et alii*, (1980).

TABELA III- ISOMERIZAÇÃO NA POSIÇÃO C-22 EM HOPANOS HOMÓLOGOS

Amostra	Litologia	Prof.(m)	COT (%)	C32 (22 S)	C32 (22 R)	C32(22 S/22S+22R)
IR-01	Fol.Oleig	45.00	14.28			
IR-02	Fol.Oleig	45.40	14.53			
IR-03	Fol.Oleig	45.80	14.13			
IR-04	Fol.Oleig	46.20	7.85	25.996	18.501	0.58
IR-05	Fol.Oleig	46.60	4.86			
IR-06	Fol.Oleig	47.00	3.28			
IR-07	Fol.Oleig	47.40	11.29	22.241	17.522	0.56
IR-08	Fol.Oleig	47.80	11.44	23.007	18.546	0.55
IR-09	Fol.Oleig	48.20	9.09			
IR-10	Fol.Oleig	48.60	8.69			
IR-11	Fol.Oleig	49.00	5.23			
IR-12	Fol.Oleig	49.40	8.99	27.533	18.286	0.60
IR-13	Fol.Oleig	49.80	10.13			
IR-14	Fol.Oleig	50.20	10.53	17.450	13.459	0.56
IR-15	Fol.Oleig	50.60	8.71			
IR-16	Fol.Oleig	51.00	9.29			
IR-17	Fol.Oleig	51.40	8.05	21.073	13.736	0.61
IR-18	Marga	51.80	5.89			
IR-19	Marga	52.20	9.32			
IR-20	Marga	52.60	5.21			
IR-21	Marga	53.00	7.34			
IR-22	Marga	53.40	4.01			
IR-23	Marga	53.80	6.84			
IR-24	Marga	54.20	5.25	109.222	92.263	0.54
IR-25	Marga	54.60	4.27			
IR-26	Marga	55.00	3.56			
IR-27	Marga	55.40	3.78			
IR-28	Marga	55.80	1.73			
IR-29	Marga	56.20	7.69			
IR-30	Marga	56.60	5.26			
IR-31	Fol.Silt.	57.00	0.43			
IR-32	Fol.Silt.	57.40	0.48			
IR-33	Fol.Silt.	57.80	0.56			
IR-34	Fol.Silt.	58.20	0.59			
IR-35	Fol.Silt.	58.60	0.38			
IR-36	Fol.Silt.	59.00	0.77			
IR-37	Fol.Oleig	59.40	5.55			
IR-38	Fol.Oleig	59.80	15.6	18.569	16.624	0.53
IR-39	Fol.Oleig	60.20	16.97			
IR-40	Fol.Oleig	60.60	17	50.807	44.534	0.53
IR-41	Fol.Oleig	61.00	13.28			
IR-42	Fol.Oleig	61.40	17.67	15.653	12.386	0.56
IR-43	Fol.Oleig	61.80	15.53			
IR-44	Fol.Oleig	62.20	9.13	66.794	51.982	0.56
IR-45	Fol.Oleig	62.60	5.98			
IR-46	Fol.Oleig	63.00	5.84			
IR-47	Fol.Oleig	63.40	4.02	10.208	7.334	0.58
IR-48	Marga	63.80	5.33			
IR-49	Marga	64.20	5.55			
IR-50	Fol.Oleig	64.60	5.69			
IR-51	Fol.Oleig	65.00	4.29			
IR-52	Fol.Oleig	65.40	3.71			
IR-53	Marga	65.80	1.55	16.665	13.919	0.54
IR-54	Marga	66.20	1.58			
IR-55	Marga	66.60	1.64			

### V.2.3- ISOMERIZAÇÃO NAS POSIÇÕES C-17 E C-21 DE HOPANOS E MORETANOS EM C<sub>30</sub>.

Em amostras de sedimentos mais imaturos, as estruturas dominantes são normalmente os 17 $\beta$  (H), 21 $\beta$  (H) hopanos; embora os componentes 17 $\beta$  (H), 21 $\alpha$ (H) e 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$  (H) estejam presentes em quantidades relativas variáveis (Mackenzie *et alii*, 1980).

A estabilidade dos hopanos e moretanos aumenta na seqüência  $\beta\beta$ - $\beta\alpha$ - $\alpha\beta$ , sendo os  $\alpha\beta$  mais estáveis em petróleo e rochas geradoras maduras. Segundo Seifert & Moldowan (1980) uma vez que esta conversão é completada não resta nenhum componente 17 $\beta$  (H), 21 $\beta$  (H), a razão dos componentes 17 $\beta$  (H), 21 $\alpha$  (H) para 17 $\alpha$  (H), 21 $\beta$  (H) permanece inalterada para um estágio intermediário de maturidade. Então, em mais altos níveis de maturidade (usualmente na zona de geração de óleo) uma isomerização mais complexa ou uma preservação seletiva converte os compostos 17 $\beta$  (H), 21 $\alpha$  (H) para as formas 17 $\alpha$  (H), 21 $\beta$  (H). A razão de  $\alpha\beta$  hopanos para  $\alpha\beta$  hopanos mais  $\beta\alpha$  moretanos em C<sub>30</sub> pode alcançar valores de até 90-100% no início da geração de óleo (Seifert & Moldowan, 1980).

Os valores desta razão para as amostras analisadas variam de 71 a 100% (Tabela IV) e estão de acordo com os seus estágios de evolução, tendo alcançado os valores de equilíbrio, propostos por Seifert & Moldowan (1980), para esta razão de isomerização.



TABELA IV- ISOMERIZAÇÃO DE HOPANOS E MORETANOS

Amostra	Litologia	Prof.(m)	COT (%)	Hopano	Moretano	Hop/Hop+Moret
IR-01	Fol.Oleig	45.00	14.28			
IR-02	Fol.Oleig	45.40	14.53			
IR-03	Fol.Oleig	45.80	14.13			
IR-04	Fol.Oleig	46.20	7.85	118.811	34.581	0.77
IR-05	Fol.Oleig	46.60	4.86			
IR-06	Fol.Oleig	47.00	3.28			
IR-07	Fol.Oleig	47.40	11.29	93.843	31.461	0.75
IR-08	Fol.Oleig	47.80	11.44	102.682	34.977	0.75
IR-09	Fol.Oleig	48.20	9.09			
IR-10	Fol.Oleig	48.60	8.69			
IR-11	Fol.Oleig	49.00	5.23			
IR-12	Fol.Oleig	49.40	8.99	93.270	26.618	0.78
IR-13	Fol.Oleig	49.80	10.13			
IR-14	Fol.Oleig	50.20	10.53	71.316	15.630	0.82
IR-15	Fol.Oleig	50.60	8.71			
IR-16	Fol.Oleig	51.00	9.29			
IR-17	Fol.Oleig	51.40	8.05	67.822	18.444	0.79
IR-18	Marga	51.80	5.89			
IR-19	Marga	52.20	9.32			
IR-20	Marga	52.60	5.21			
IR-21	Marga	53.00	7.34			
IR-22	Marga	53.40	4.01			
IR-23	Marga	53.80	6.84			
IR-24	Marga	54.20	5.25	262.742	108.061	0.71
IR-25	Marga	54.60	4.27			
IR-26	Marga	55.00	3.56			
IR-27	Marga	55.40	3.78			
IR-28	Marga	55.80	1.73			
IR-29	Marga	56.20	7.69			
IR-30	Marga	56.60	5.26			
IR-31	Fol.Silt.	57.00	0.43			
IR-32	Fol.Silt.	57.40	0.48			
IR-33	Fol.Silt.	57.80	0.56			
IR-34	Fol.Silt.	58.20	0.59			
IR-35	Fol.Silt.	58.60	0.38			
IR-36	Fol.Silt.	59.00	0.77			
IR-37	Fol.Oleig	59.40	5.55			
IR-38	Fol.Oleig	59.80	15.6	77.147		1.00
IR-39	Fol.Oleig	60.20	16.97			
IR-40	Fol.Oleig	60.60	17	217.125	77.582	0.74
IR-41	Fol.Oleig	61.00	13.28			
IR-42	Fol.Oleig	61.40	17.67	63.950	20.520	0.76
IR-43	Fol.Oleig	61.80	15.53			
IR-44	Fol.Oleig	62.20	9.13	217.954	65.990	0.77
IR-45	Fol.Oleig	62.60	5.98			
IR-46	Fol.Oleig	63.00	5.84			
IR-47	Fol.Oleig	63.40	4.02	42.663	9.215	0.82
IR-48	Marga	63.80	5.33			
IR-49	Marga	64.20	5.55			
IR-50	Fol.Oleig	64.60	5.69			
IR-51	Fol.Oleig	65.00	4.29			
IR-52	Fol.Oleig	65.40	3.71			
IR-53	Marga	65.80	1.55	46.356	13.585	0.77
IR-54	Marga	66.20	1.58			
IR-55	Marga	66.60	1.64			



#### V.2.4- PROPORÇÃO RELATIVA DE ESTERANOS REGULARES

##### $5\alpha(H)$ , $14\alpha(H)$ , $17\alpha(H)$ 20R EM C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> E C<sub>29</sub>.

A tabela V mostra as proporções relativas dos esteranos regulares  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  20R em C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> para 13 amostras da Formação Irati. A figura 12 mostra o diagrama triangular referente à proporção relativa de esteranos regulares  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  20R em C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> para 13 amostras de folhelhos da Formação Irati. Este diagrama mostra o maior percentual de esteranos em C<sub>29</sub> e C<sub>27</sub>, com menores abundâncias relativas de esteranos em C<sub>28</sub>. De acordo com o postulado por Huang & Meinschein (1979), o posicionamento das amostras da Formação Irati no diagrama triangular, como já foi observado por Wolf e Corrêa da Silva, (1974), Trigüis, (1986) e Mendonça Filho, (1994), indica uma alta contribuição de matéria orgânica continental e planctônica nesses sedimentos, e um baixo grau de maturidade térmica.

**TABELA V- ESTERANOS (C<sub>27</sub>(%)/C<sub>28</sub>(%)/C<sub>29</sub>(%))**

Amostra	Esterano	C 27 ( % )	C 28 ( % )	C 29 ( % )
IR-04	40.500	39	17	42
IR-07	20.400	38	17	43
IR-08	18.600	37	17	44
IR-12	27.500	39	19	41
IR-14	33.500	31	21	47
IR-17	30.000	38	18	43
IR-24	126.000	32	18	49
IR-38	25.500	38	16	44
IR-40	66.000	39	17	43
IR-42	21.600	38	18	42
IR-44	98.000	37	21	40
IR-47	17.200	38	19	42
IR-53	58.500	34	23	41

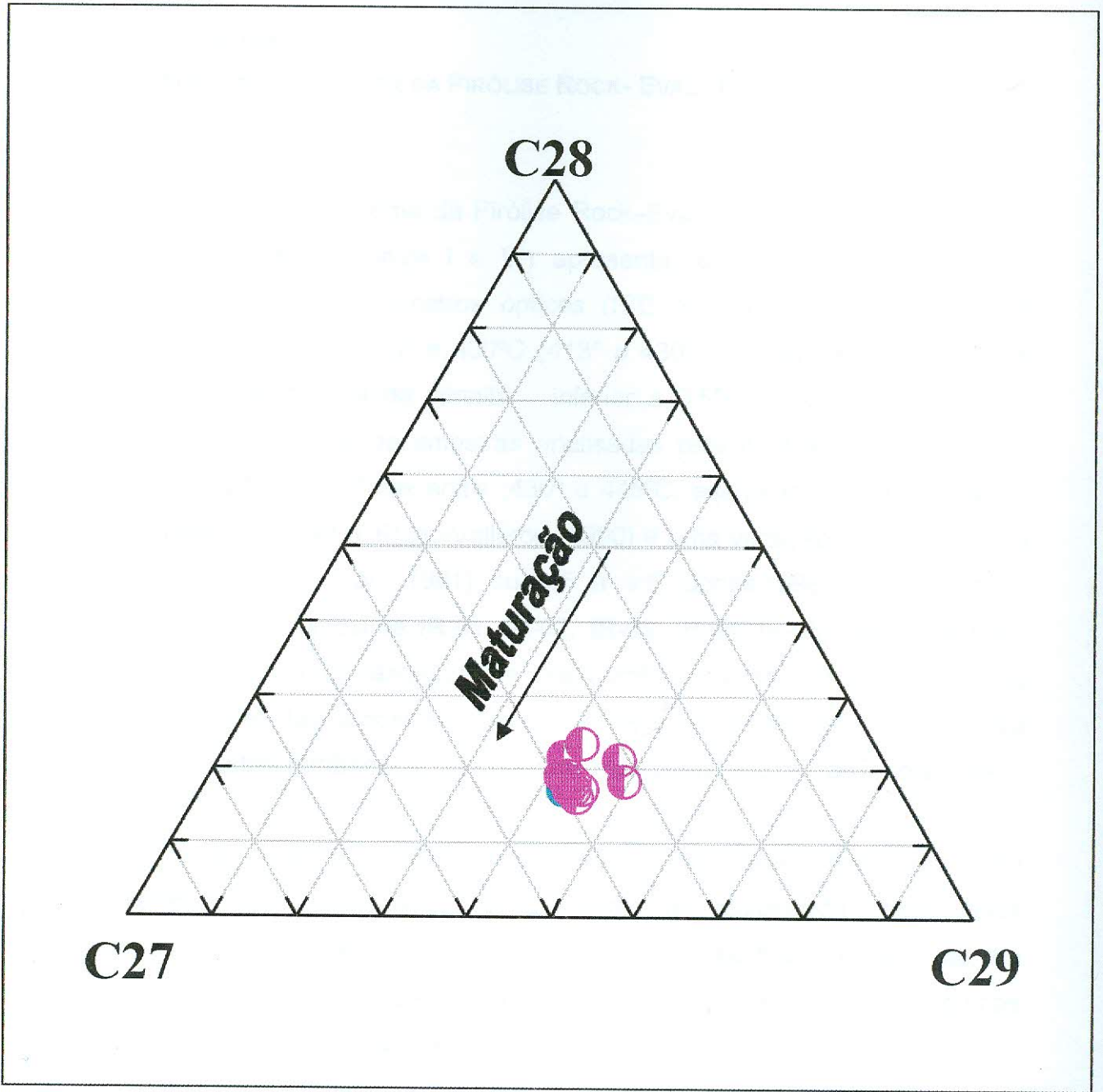


Figura 12: Diagrama triangular mostrando a relação entre a composição dos esteranos em fontes biológicas e em ecossistemas ( Huang & Meinschein, 1979, modificado)

### V.3.- FÍSICO-QUÍMICOS

#### V.3.1- TEMPERATURA MÁXIMA DA PIRÓLISE ROCK- EVAL- TMAX

A temperatura máxima da Pirólise Rock-Eval (Tmax) para a maioria das amostras analisadas (Tabelas I e VI) apresenta resultados condizentes com aqueles obtidos pelos parâmetros ópticos (ICE e %Ro): 67% das amostras apresentam Tmax entre 400° e 430°C (413° a 430°C) o que equivaleria a um percentual de reflectância da vitrinita inferior a 0,50%Ro (Langford & Blanc-Valleron, 1990). Do total de amostras analisadas pela pirólise Rock-Eval, 33% encontra-se na faixa de Tmax entre 430° e 445°C, equivalendo a uma %Ro de 0,50 a 0,70% (Langford & Blanc-Valleron, 1990) e uma variação de ICE na faixa 3,0 a 5,0 (Barnardi *et al.*, 1981) ou 3,5 a 4,5 (Jones, 1996). Os resultados apresentados pelas amostras IR-01, IR-02, IR-03, IR-04, IR-05, não podem ser correlacionados com os estágios de maturação mostrado pelos parâmetros ópticos, já que em tais amostras o estágio mais evoluído de maturação térmica indicado por estes parâmetros, ocasionaria resultados pouco confiáveis para a Tmax.

Trigüis (1986) e Mendonça Filho (1994) atentaram para esta impossibilidade de correlação entre o estágio de maturidade obtido pelos parâmetros ópticos e aqueles valores erráticos apresentados para Tmax da pirólise, nos sedimentos super-maturos da Formação Irati, e citam algumas explicações possíveis para este fenômeno:

- amostras com querogênio de composição diferente;
- diferenças na razão de aquecimento propiciada pela presença de intrusões ígneas (Tissot & Welte, 1984) e
- a presença de hidrocarbonetos migrados em algumas amostras (Clementz, 1979).

TABELA VI- RESULTADOS DA TEMPERATURA MÁXIMA DA PIRÓLISE- T<sub>max</sub> (°C)

Amostra	Litologia	Prof.(m)	COT (%)	T max(°C)
IR-01	Fol.Oleig	45.00	14.28	424
IR-02	Fol.Oleig	45.40	14.53	442
IR-03	Fol.Oleig	45.80	14.13	426
IR-04	Fol.Oleig	46.20	7.85	434
IR-05	Fol.Oleig	46.60	4.86	437
IR-06	Fol.Oleig	47.00	3.28	432
IR-07	Fol.Oleig	47.40	11.29	435
IR-08	Fol.Oleig	47.80	11.44	431
IR-09	Fol.Oleig	48.20	9.09	431
IR-10	Fol.Oleig	48.60	8.69	431
IR-11	Fol.Oleig	49.00	5.23	431
IR-12	Fol.Oleig	49.40	8.99	428
IR-13	Fol.Oleig	49.80	10.13	428
IR-14	Fol.Oleig	50.20	10.53	427
IR-15	Fol.Oleig	50.60	8.71	425
IR-16	Fol.Oleig	51.00	9.29	427
IR-17	Fol.Oleig	51.40	8.05	425
IR-18	Marga	51.80	5.89	423
IR-19	Marga	52.20	9.32	426
IR-20	Marga	52.60	5.21	422
IR-21	Marga	53.00	7.34	435
IR-22	Marga	53.40	4.01	422
IR-23	Marga	53.80	6.84	429
IR-24	Marga	54.20	5.25	426
IR-25	Marga	54.60	4.27	416
IR-26	Marga	55.00	3.56	413
IR-27	Marga	55.40	3.78	420
IR-28	Marga	55.80	1.73	423
IR-29	Marga	56.20	7.69	419
IR-30	Marga	56.60	5.26	419
IR-31	Fol.Silt.	57.00	0.43	
IR-32	Fol.Silt.	57.40	0.48	
IR-33	Fol.Silt.	57.80	0.56	
IR-34	Fol.Silt.	58.20	0.59	
IR-35	Fol.Silt.	58.60	0.38	
IR-36	Fol.Silt.	59.00	0.77	
IR-37	Fol.Oleig	59.40	5.55	436
IR-38	Fol.Oleig	59.80	15.6	433
IR-39	Fol.Oleig	60.20	16.97	437
IR-40	Fol.Oleig	60.60	17	430
IR-41	Fol.Oleig	61.00	13.28	427
IR-42	Fol.Oleig	61.40	17.67	427
IR-43	Fol.Oleig	61.80	15.53	431
IR-44	Fol.Oleig	62.20	9.13	420
IR-45	Fol.Oleig	62.60	5.98	421
IR-46	Fol.Oleig	63.00	5.84	418
IR-47	Fol.Oleig	63.40	4.02	416
IR-48	Marga	63.80	5.33	416
IR-49	Marga	64.20	5.55	419
IR-50	Fol.Oleig	64.60	5.69	423
IR-51	Fol.Oleig	65.00	4.29	417
IR-52	Fol.Oleig	65.40	3.71	417
IR-53	Marga	65.80	1.55	425
IR-54	Marga	66.20	1.58	421
IR-55	Marga	66.60	1.64	445

## VI- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas microscópicas (ICE, %Ro) são correlacionáveis entre si, e diretamente proporcionais à ação térmica efetiva sofrida e, conseqüentemente, ao estágio de maturação térmica atingido pela matéria orgânica.

As variações mostradas pelos parâmetros ópticos de maturidade (ICE, Ro%), são devidas principalmente ao efeito térmico sofrido pelas rochas sedimentares da Formação Irati que se encontram em contato ou próximos a corpos ígneos intrusivos. As amostras que não foram afetadas pelo aquecimento proporcionado pelas intrusivas ígneas, apresentam um estágio pouco evoluído de maturação térmica, com ICE variando entre 2,5 e 3,5 e Ro% entre 0,45 e 0,59. Já as amostras termicamente alteradas por influência de corpos ígneos intrusivos apresentam ICE entre 8,5 e 10,0 e %Ro entre 1,34% e 1,64%, o que demonstra o seu estágio mais desenvolvido de evolução térmica.

Os dados de maturidade térmica obtidos pelos parâmetros ópticos (ICE e Ro%) indicam que as amostras da seção sedimentar da Formação Irati, na área estudada, alcançam somente o estágio inicial de evolução térmica através do processo natural de soterramento, se constituindo em amostras termicamente imaturas. Nas amostras onde os estágios de evolução térmica são mais pronunciados, esta maturação foi proporcionada pelo aquecimento proveniente de corpos ígneos intrusivos, tendo, estas amostras, passado pelos estágios diagenético, catagenético e metagenético, com a possibilidade de geração de hidrocarbonetos. A temperatura máxima da Pirólise Rock-Eval (Tmax- parâmetro físico-químico), para as amostras não alteradas termalmente, correlaciona-se aos estágios de maturidade térmica obtidos pelos parâmetros ópticos. Já para as amostras termicamente influenciadas, tais resultados não podem ser correlacionados com os estágios de maturidade mostrado pelos parâmetros

ópticos, uma vez que, em tais amostras o estágio mais evoluído de maturidade térmica ocasionaria resultados pouco confiáveis para o Tmax.

Com relação aos parâmetros químicos (moleculares), foi verificada uma correlação positiva em concordância com os outros parâmetros considerados (Físicos e Físico-Químicos).

As razões de isomerização em hopanos (22S/22R+22S no C-22 e  $\alpha\beta/\alpha\beta+\beta\alpha$  em C30) e a proporção relativa de esteranos regulares  $5\alpha$  (H),  $14\alpha$  (H),  $17\alpha$  (H) 20R em C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub>, alcançam os seus valores de equilíbrio (respectivamente 61% e 100%) no início da geração de óleo, correspondendo ao estágio imaturo verificado, também, pelos outros parâmetros.

No diagrama triangular que representa a proporção relativa de esteranos regulares  $5\alpha$  (H),  $14\alpha$  (H),  $17\alpha$  (H) 20R em C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub>, verifica-se a mesma correlação positiva com os outros parâmetros indicando o baixo grau de maturação térmica.

Já o diagrama triangular, que representa os percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos N,S,O (Resinas e Asfaltenos) do Extrato Total, mostra uma superestimativa do estágio de evolução térmica das amostras analisadas. O grau mais elevado de maturação térmica, representado neste diagrama, refere-se, tão somente, a capacidade atribuída à Formação Irati, de gerar hidrocarbonetos em estágios pouco evoluídos de maturação térmica. Isto é devido, muito mais à qualidade e quantidade de matéria orgânica, do que à maturação térmica.



## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. F. (1946). O IRATI E SUAS RELAÇÕES COM O PROBLEMA DO PETRÓLEO. MINERAÇÃO E METALURGIA. RIO DE JANEIRO. 10(60):267-279.
- ALBRECHT, P.; VANDENBROUCKE, M.; MANDENGUE, M. (1976).  
GEOCHEMICAL STUDIES ON THE ORGANIC MATTER FROM THE DOUALA BASIN (CAMEROON) - I. EVOLUTION OF EXTRACTABLE ORGANIC MATTER AND THE FORMATION OF PETROLEUM. GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA, 40:791-799.
- ALMEIDA, F. F. M. (1980). TECTÔNICA DA BACIA DO PARANÁ NO BRASIL. SÃO PAULO: PAULIPETRO N. 14091, RELATÓRIO DA PAULIPETRO, 197p.
- BARBOSA, O.; ALMEIDA, F. F. M. (1949). A SÉRIE TUBARÃO NA BACIA DO RIO TIETÊ, ESTADO DE SÃO PAULO. NOTAS PRELIMINARES E ESTUDOS, DNPM, RIO DE JANEIRO, 48:1- 16.
- BARBOSA, O.; GOMES, F. A. (1958). PESQUISA DE PETRÓLEO NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ, ESTADO DE SÃO PAULO. BOLETIM DA DIVISÃO DE GEOLOGIA E MINERALOGIA, DNPM, RIO DE JANEIRO, 171:1-40.
- BARNARD, P. C.; COLLINS, A. G.; COOPER, B. S. (1981). IDENTIFICATION OF KEROGEN FACIES IN A SOURCE ROCK HORIZON. EXAMPLES FROM THE NORTH SEA BASIN. IN: BROOKS, J. (Ed.) ORGANIC MATURATION STUDIES AND FOSSIL FUEL EXPLORATION. ACADEMIC PRESS, LONDON, 271-282.
- BIGARELLA, J. J. (1972). GEOLÓGIA DA FORMAÇÃO IRATI. IN: CONFERÊNCIAS DO SIMPÓSIO SOBRE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO XISTO. ATAS. CURITIBA. 82p.
- BRAY, E. E.; EVANS, E. D. (1961). DISTRIBUTION OF *N*- PARAFFINS AS A CLUE TO RECOGNITION OF SOURCE BEDS. GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA, 22:2-15.
- BROOKS, J.D.; GOULD, K.; SMITH, J.W. (1969) ISOPRENOID HYDROCARBONS IN COAL AND PETROLEUM. NATURE, 222:257- 259.
- BROSSE, E.; HUC, A.Y. (1986) ORGANIC PARAMETERS AS INDICATORS OF THERMAL EVOLUTION IN THE VIKING GRABEN. COL. SEMINAIRE, 44:517-530.

BURJACK, M.I.A. (1984) CARATERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISPERSA NOS SEDIMENTITOS DA FORMAÇÃO IRATI, PERMIANO SUPERIOR DA BACIA DO PARANÁ. TESE DE DOUTORADO, UFRGS, PORTO ALEGRE, RS.

CARVALHO, P. F. (1932). RECONHECIMENTO GEOLÓGICO NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. BOL. SERV. GEOLÓGICO MIN., MIN. AGRIC., RIO DE JANEIRO, 66:73.

CLEMENTZ, D. M. (1979). EFFECT ON OIL AND BITUMEN SATURATION ON SOURCE-ROCK PYROLYSIS. AM. ASSOC. PETROL. GEOL. BULL., 63:2227-2234.

CONNAN, J. (1974). TIME - TEMPERATURE RELATION IN OIL GENESIS. AMER. ASSOC. PETROL. GEOL. BULL., 58:2516- 2521.

CONNAN, J. ; RESTLE, A. ; ALBRECHT, P. (1980). BIODEGRADATION OF CRUDE OILS IN THE AQUITAINE BASIN. *IN*: DOUGLAS, A. G.; MAXWELL, J. R. (Eds.) ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. OXFORD: PERGAMON PRESS, P. 1- 19.

CORRÊA DA SILVA, Z.C.; CORNFORD, C. (1985) THE KEROGEN TYPE, DEPOSITIONAL ENVIRONMENT AND MATURITY, OF THE IRATI SHALE, UPPER PERMIAN OF PARANÁ BASIN, SOUTHERN BRAZIL. ORGANIC GEOCHEMISTRY, 8(6): 399-411.

CORRÊA DA SILVA, Z. C. ; WOLF, M. (1991). ORGANIC PETROGRAPHY AND GEOCHEMISTRY OF SOME UPPER PALEOZOIC OIL SHALES. *IN*: XII CONGRESS INTERNATIONAL DE STRATIGRAPHIE ET DE GÉOLOGIE DE CARBONIFERE ET PERMIAN, 12, BUENOS AIRES, ANAIS...(NO PRELO),

CORREIA, M. (1971). DIAGENESIS OF SPOROPOLLENIN AND OTHER COMPARABLE ORGANIC SUBSTANCES: APPLICATION TO HYDROCARBONS RESEARCH. *IN*: BROOKS, J.; GRANT P. R.; MUIR, M. ; VAN GIJZEL, P. ; SHAW, G. (Eds), SPOROPOLLENIN, LONDON: ACADEMIC PRESS, P. 569-620.

COSTA NETO, C. ; COSTA NETO, A.; NAKAYAMA, H.T. ; ALENCASTRO, R.B. ; ANDRADE, J.M.V. (1969). ESTUDO DA NATUREZA DOS CONSTITUINTES ORGÂNICOS DO XISTO. ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS, ANAIS. 41(3):357-366.

- COSTA NETO, C. ; FURTADO, E. G. ; CONCHA, F. J. M. ; CARDOSO, J. N.; QUADROS, L. P. (1978). ANOMALIES IN THE STRATIGRAPHIC DISTRIBUTION OF HYDROCARBONS IN THE IRATI OIL SHALE. CHEMICAL GEOLOGY, 23:181-192.
- DAEMON, R. F.; QUADROS, L. P. (1969). BIOESTRATIGRAFIA DO NEOPALEOZÓICO DA BACIA DO PARANÁ. *IN*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 24, BRASÍLIA, DF. ANAIS., BRASÍLIA: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. P. 359-412.
- DE GIOVANI, W. F.; SALOTI, E.; MARINI, O. J.; FRIEDMAN, I. (1974). UNUSUAL ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBONATES FROM THE IRATI FORMATION. BRAZIL. GEOL. SOC. OF AM. BULL., 85:41-44.
- DE ROSA, M.; DE ROSA, S.; GAMBACORTA, A.; BU'LOCK, J. D. (1977). CHEMICAL STRUCTURE OF THE ETHER LIPIDS OF THE THERMOPHILIC ACIDOPHILIC BACTERIA OF THE CALDARIELLA GROUP. PHYTOCHEM, 16:1961-1965.
- DIDYK, B M. ; SIMONEIT, B. R. T. ; BRASSELL, S. C. ; EGLINTON, G.; CALVIN, M. (1967). CHEMICAL FOSSILS. SCI. AM., 216:32-43.
- EGLINTON, G. M. (1973). CHEMICAL FOSSILS: A COMBINED ORGANIC GEOCHEMICAL AND ENVIRONMENT APPROACH. PURE AND APPL. CHEM., 34:611-632.
- ENSMINGER, A.; VAN DORSSELAER, A.; SPYCKERELLE, C.; ALBRECHT, P. E OURISSON, G. (1974). PENTACYCLIC TRITERPANES OF THE HOPANE TYPE AS UBIQUITOUS GEOCHEMICAL MARKERS: ORIGIN AND SIGNIFICANCE. *IN*: TISSOT, B. AND BIENNER, F. (Eds) ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. PARIS: EDITIONS TECHNIP, P. 245-260.
- ENSMINGER, A. ; ALBRECHT, P. ; OURISSON, G. ; TISSOT, B. (1977). EVOLUTION OF POLICYCLIC ALKANES UNDER THE EFFECT OF BURIAL (EARLY TOARCIC SHALES, PARIS BASIN). *IN*: CAMPOS, R; GONI, J. (Eds). ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. MADRID: ENADIMSA, P. 45-52.

- ESPITALIÉ, J.; MIZUTA, K.; CARVALHO, T. E. M.; TRIGÜIS, J. A. (1983). OIL MIGRATION EXAMPLES IN IRATI FORMATION, PARANÁ BASIN, BRAZIL. AAPG MEETING. DALLAS.
- FIGUEIREDO FILHO, P. M. (1971). CONTRIBUIÇÃO A ESTRATIGRAFIA DO GRUPO PASSA DOIS NO RIO GRANDE DO SUL. SÃO PAULO: USP. DOUT.
- FULFARO, V. J.; SAAD, A. R.; SANTOS, M. V. dos; VIANNA, R.B. (1982). COMPARTIMENTAÇÃO E EVOLUÇÃO TECTÔNICA DA BACIA DO PARANÁ. REVISTA BRASILEIRA DE GEOCIÊNCIAS. 12(4).
- GAMA JR., E.; BANDEIRA JR., A. N.; FRANÇA, A. B. (1982). DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DAS UNIDADES LITOESTRATIGRÁFICAS PALEOZOICAS NA PARTE CENTRAL DA BACIA DO PARANÁ. REVISTA BRASILEIRA DE GEOCIÊNCIAS, 12(4).
- GIBERT, J. M.; DE ANDRADE BRUNING, I. M. R.; NOONER, D. W.; ORO, J. (1974). PREDOMINANCE OF ISOPRENOIDS AMONG THE ALKANE IN THE IRATI OIL SHALE, PERMIAN OF BRAZIL. CHEMICAL GEOLOGY, 15:209-215.
- GOOSSENS, H.; DUE, A.; LEEUW, J.W.; VAN DER GRAAF, B.; SCHENCK, P.A. (1988) THE PRISTANE FORMATION INDEX, A NEW MOLECULAR MATURITY PARAMETER. A SIMPLE METHOD TO ASSESS MATURITY BY PYROLYSIS / EVAPORATION - GAS CHROMATOGRAPHY OF UNEXTRACTED SAMPLES. GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, 52:1189-1193.
- GORDON JR., M. (1947) CLASSIFICATION OF THE GONDWANIC ROCKS OF PARANÁ BASIN, STA. CATARINA AND RIO GRANDE DO SUL. NOTAS PRELIMINARES E ESTUDOS, DNPM, RIO DE JANEIRO, 38:1-19.
- GOULART, E. P. ; JARDIM, N. S. (1982). AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES PONTA GROSSA E IRATI – BACIA DO PARANÁ. IN: GEOLOGIA DA BACIA DO PARANÁ, REAVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE E PROSPECTIVIDADE EM HIDROCARBONETOS. SÃO PAULO: IPT. P. 41-47.
- GRANTHAN, P. J. ; POSTHUMA, J. E DE GROOT, K. (1980). VARIATION AND SIGNIFICANCE OF THE C27 AND C28 TRITERPANE CONTENT OF A NORTH SEA CORE AND VARIOUS NORTH SEA CRUDE OILS. IN: DOUGLAS, A. G.; MAXWELL, J. R.(Eds). ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY, OXFORD: PERGAMON PRESS. P. 29-38.

- GUTJAHR, C. C. M. (1966). CARBONIZATION MEASUREMENTS OF POLLEN GRAINS AND SPORES AND THEIR APPLICATION. LEIDSE. GEOL. MEDED., 38. 29P.
- HOFFMANN, C. F.; MACKENZIE, A. S.; LEWIS, C. A.; MAXWELL, J. R. ; OUDIN, J. L. ; DURAND, B. ; VANDERBROUCKE, M. (1984). A BIOLOGICAL MARKER STUDY OF COALS, SHALES, AND OILS FROM THE MAHAKAN DELTA, KALIMANTAN, INDONESIA. CHEMICAL GEOLOGY, 42:1-23.
- HUANG, W. Y.; MEINSCHIN, W. G. (1979). STEROLS AS ECOLOGICAL INDICATORS. GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA, 43:739-745.
- HUNT, J. M. (1979). PETROLEUM GEOCHEMISTRY AND GEOLOGY. SAN FRANCISCO: FREEMAN; Co.
- KIMBLE, B. J. ; MAXWELL, J. R.; PHILP, R. P.; EGLINTON, G. (1974). IDENTIFICATION OF STERANES AND TRITERPANES IN GEOLIPID EXTRACTS BY HIGH - RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY AND MASS SPECTROMETRY. CHEMICAL GEOLOGY, 14:173-198.
- JONES, R. W. 1996. MICROPALAEONTOLOGY IN PETROLEUM EXPLORATION. OXFORD UNIVERSITY PRESS, NEW YORK. 432PP.
- LANGFORD, F. F. & BLANC-VALLERON, M. M. 1990. INTERPRETING ROCK-EVAL PYROLYSIS DATA USING GRAPHS OF PYROLIZABLE HYDROCARBONS VS. TOTAL ORGANIC CARBON. AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS BULLETIN, v. 74, p. 799-804.
- LARCHER, A.V.; ALEXANDER, R.; KOGI, R.I. (1986) CHANGES IN CONFIGURATION OF EXTENDED MORETANES WITH INCREASING SEDIMENT MATURITY. ORGANIC GEOCHEMISTRY, 11(2):59- 63.
- ELSEVIER. (METHODS IN GEOCHEMISTRY AND GEOPHYSICS), p.101-124.

- LEEuw, J. W. DE; BAAS, M. (1986). EARLY-STAGE DIAGENESIS OF STEROIDS. *IN: R. B. JOHNS (Ed.) BIOLOGICAL MARKERS IN THE SEDIMENTARY RECORD. AMSTERDAN: ELSEVIER. (METHODS IN GEOCHEMISTRY AND GEOPHYSICS), P.101-124.*
- LIJMBACH, G. W. M. (1975). ON THE ORIGIN OF PETROLEUM. PROCEEDINGS OF THE 9TH WORLD PETROLEUM CONGRESS. 2, 357-369, APPLIED SCIENCE, LONDON.
- MACHADO, E. R.; CASTANHO, O. S. (1956). PESQUISA DE CARVÃO MINERAL NA FAIXA SEDIMENTAR DO RIO GRANDE DO SUL. PORTO ALEGRE: SECRETARIA DE ESTADO DOS NEGÓCIOS DAS OBRAS PÚBLICAS. DEPARTAMENTO AUTÔNOMO DE CARVÃO MINERAL. 41p.
- MACKENZIE, A. S. (1980). APPLICATIONS OF BIOLOGICAL MARKER COMPOUNDS TO SUBSURFACE GEOLOGICAL PROCESSES. UNIVERSITY OF BRISTOL. PH. D. THESIS.
- MACKENZIE, A. S. ; PATINCE, R. L. ; MAXWELL, J. R. ; VANDENBROUCKE ; M. ; DURAND, B. (1980). MOLECULAR PARAMETERS OF MATURATION IN THE TOARCIAN SHALES, PARIS BASIN. FRANCE-I. CHANGES IN THE CONFIGURATION OF ACYCLIC ISOPRENOID ALKANES, STERANES AND TERPANES. GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA. ACTA, 44:1709-1721.
- MACKENZIE, A. S.; BRASSEL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R. (1982). CHEMICAL FOSSILS: THE GEOLOGICAL FATE OF STEROIDS. SCIENCE, 217:419-503.
- MACKENZIE, A. S. ; LI, R. W.; MAXWELL, J. R.; MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K. (1983). MOLECULAR MEASUREMENT OF THERMAL MATURATION OF CRETACEOUS SHALES FROM THE OVERTHRUST BELT, WYOMING, USA. *IN: BYOROY, M. ET ALI (Eds) ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY, 1981.* WILEY. CHICHESTER. P. 496-503.
- MACKENZIE, A.S. (1984). APPLICATIONS OF BIOLOGICAL MARKERS IN PETROLEUM GEOCHEMISTRY. ADVANCES IN PETROLEUM GEOCHEMISTRY, 1:115-214.
- MACKENZIE, A. S.; LEYTHAEUSER, D.; ALTEBÄUMER, F. J.; DISKO, U. ; RULLKÖTTER, J. (1988). MOLECULAR MEASUREMENTS OF MATURITY FOR LIAS "" SHALES IN N. W. GERMANY.



GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA. **52:1145-1154.**

MELLO, M. R. (1988). GEOCHEMICAL AND MOLECULAR STUDIES OF THE DEPOSITIONAL ENVIRONMENTS OF SOURCE ROCKS AND THEIR DERIVED OILS FROM THE BRAZILIAN MARGINAL BASINS. UNIVERSIDADE DE BRISTOL, PH. D. THESIS.

MELLO, M. R. (1992). WORKSHOP ON PRACTICAL APPLICATIONS OF BIOLOGICAL MARKERS IN PETROLEUM EXPLORATION. RIO DE JANEIRO CENPES/DIVEX/SEGEQ-PETROBRÁS.

MENDES, J. C. (1967). THE PASSA DOIS GROUP. (THE BRAZILIAN PORTION OF THE PARANÁ BASIN). IN: BIGARELLA, J. J. ; BECHER, R. D. ; PINTO, I. D. PROBLEMS IN BRAZILIAN GONDWANA GEOLOGY. CURITIBA: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. P. 119-66.

MENDES, J. C.; FOLFARO, V. J. (1966). AS CAMADAS GONDUÂNICAS NO NORDESTE DO PARANÁ. BOLETIM DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA, **15(4):29-42.**

MENDES, J. C.; FOLFARO, V. J.; AMARAL, S. E.; LANDIM, P. M. B. (1966). A FORMAÇÃO IRATI (PERMIANO) E FACIES ASSOCIADAS. BOLETIM DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA, **15(3):23-45.**

MENDONÇA FILHO, J.G; TRIGÜIS, J.A ; CORRÊIA DA SILVA, Z.C. (1992). PETROGRAPHY AND GEOCHEMISTRY OF IRATI FORMATION SHALES IN RIO GRANDE DO SUL, UPPER PERMIAN OF PARANÁ BASIN (BRAZIL). IN: THIRD LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, EXTENDED ABSTRACTS, MANAUS. P. 101-103.

MENDONÇA FILHO, J.G. (1994). ESTUDO PETROGRÁFICO E ORGANOGEOQUÍMICO DE AMOSTRAS DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI, PERMIANO SUPERIOR DA BACIA DO PARANÁ. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 248 PP.

MENDONÇA FILHO, J.G. (1999). APLICAÇÃO DE ESTUDOS DE PALINOFÁCIES E FÁCIES ORGÂNICA EM ROCHAS DO PALEOZOICO DA BACIA DO PARANÁ, SUL DO BRASIL. TESE DE DOUTORADO EM GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 338 PP.

MENEZES, T.R., MENDONÇA FILHO, J.G. (2000). Caracterização do Potencial de Geração de uma Seção Sedimentar da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, Brasil. Revista da Associação Latino Americana de Geoquímica Orgânica v5, (no prelo).

MICKIRDY, D. M. ; COX, R. E.; VOLKMAN, J. K.; HOWELL, V. G. (1986). BOTRYOCOCCANE IN A NEW CLASS OF AUSTRALIAN NON-MARINE CRUDE OILS. NATURE, 320:57-59.

MILANI, E. J., FRANÇA, A. B. & SCHNEIDER, R. L. 1994. BACIA DO PARANÁ. *IN*: FEIJÓ, F. J. (ED). *ESTRATIGRAFIA DAS BACIAS SEDIMENTARES DO BRASIL*. RIO DE JANEIRO. BOLETIM DE GEOCIÊNCIAS DA PETROBRÁS. 249 PP.

MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K. (1979). HEAD-TO-HEAD LINKED ISOPRENOID HYDROCARBONS IN PETROLEUM. SCIENCE, 204:169-171.

MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J. (1985). RELATIONSHIP BETWEEN PETROLEUM COMPOSITION AND DEPOSITIONAL ENVIRONMENT OF PETROLEUM SOURCE ROCKS. BULL. AM. ASSOC. PET. GEOL., 69:1255-1268.

MULHEIRN, L. J. ; RYBACK, G. (1977). ISOLATION AND STRUCTURE ANALYSIS OF STERANES FROM GEOLOGICAL SOURCES. *IN*: CAMPOS, R; GONI, J. (Eds). ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. MADRID: ENADIMSA, P.173-192.

NORTHFLEET, A. A. ; MEDEIROS, R. A. ; MUHLMANN, H. (1969). REAVALIAÇÃO DOS DADOS GEOLÓGICOS DA BACIA DO PARANÁ. BOLETIM TÉCNICO DA PETROBRÁS, 12(3):291- 346.

OURISSON, G. ; ALBRECHT, P. ; ROHMER, M. (1979). PALEOCHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY OF A GROUP OF NATURAL PRODUCTS: THE HOPANOIDS. PURE APPL. CHEM., 51:709- 729.

PADULA, V.T. (1969) OIL-SHALE OF PERMIAN IRATI FORMATION, BRAZIL. AAPG BULL., 53(3):591-602.

PEAKMAN, T. M. ; FARRIMOND, P.; BRASSEL, S. C.; MAXWELL, J. R. (1986). DE-A STEROIDS IN IMMATURE MARINE SHALES. *IN*: LEYTHAEUSER, D.; RULLKOTTER, J. (Eds). ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY, 1985. OXFORD: PERGAMON JOURNALS, P. 779-789.

PEAKMAN, T. M.; MAXWELL, J. R. (1988). EARLY DIAGENETIC PATHWAYS OF STEROID ALKANES. *IN*: MATTAVELLI, L.; NOVELLI, L. (Eds). ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. 1987, P.

583-592..

PETROV, A. A.; PUSTILNIKOVA, S. D.; RIUTINA, N. N.; KAGRAMANOVA, G. R. (1976). PETROLEUM STERANES AND TRITERPANES. NEFTEKHIMIYA, 16:411-427.

PHILIPPI, G. T. (1965). ON THE DEPTH, TIME AND MECHANISM OF PETROLEUM GENERATION. GEOCHIM. COSMOCHEM. ACTA, 29:1021-1049.

POWELL, T. G.; MICKIRDY, D. M. (1973). RELATIONSHIP BETWEEN RATIO OF PRISTANE AND PHYTANE, CRUDE OIL COMPOSITION AND GEOLOGICAL ENVIRONMENT IN AUSTRALIA. NAT. PHYS. SCI., 243:37-39.

QUADROS, L.P. (1976) EFEITO DAS INTRUSÕES DE DIABÁSIO EM ROCHAS SEDIMENTARES DO LESTE E SUL DA BACIA DO PARANÁ. BOL. TEC. PETROBRÁS, 19(3):139-155.

QUADROS, L. P.; SILVA SANTOS, A. (1980). EFEITO DAS INTRUSÕES DE DIABÁSIO SOBRE O CONTEÚDO ORGÂNICO DAS ROCHAS SEDIMENTARES. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, BALNEÁRIO DE CAMBURIÚ, ANAIS... SOC. BRAS. DE GEOL. V. 1, p. 410-22.

QUIRK, M. M.; WARDROPER, A. M. K.; WHEATLEY, R. E.; MAXWELL J. R. (1984). EXTEND HOPANOIDS IN PEAT ENVIRONMENTS. CHEMICAL GEOLOGY, 42:25-43.

RISATTI, J.B., ROWLAND, S.J., YON, D.A. AND MAXWELL, J.K. (1984). STEREOCHEMICAL STUDIES OF ACYCLIC ISOPRENOIDS, XII. LIPIDS OF METHANOGENIC BACTERIA AND POSSIBLE CONTRIBUTION TO SEDIMENTS. IN: ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. 1983, (EDITED BY SCHENCK, P.A., DE LEEUW, J.W. AND LIJBACH, G.W.M.), PERGAMON PRESS, OXFORD, 93-104.

ROCHA-CAMPOS, A. C. (1967). THE TUBARÃO GROUP IN THE BRAZILIAN PORTION OF THE PARANÁ BASIN. IN: BIGARELLA, J. J. ; BECHER, R. D. ; PINTO, I. D. PROBLEMS IN BRAZILIAN GONDWANA GEOLOGY. CURITIBA: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. P.28-100.

ROHRBACK, B. J. (1983). CRUDE OIL GEOCHEMISTRY OF THE GULF OF SUEZ. IN: BJORØY, M. ET ALII (Eds). ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY, 39-48. WILEY, CHICHESTER.

RULLKÖTTER, J. ; MACKENZIE, A. S. ; WELTE, D. H. ; LEYTHAEUSER, D.; RADKE, M.

(1983). QUANTITATIVE GAS CHROMATOGRAPHY - MASS ESPECTROMETRY ANALYSIS OF GEOLOGICAL SAMPLES. *IN*: SCHENK, P. A.; LIJMBACH, G. W. M. (Eds). ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. NEW YORK: PERGAMON PRESS. P.817-827.

SANFORD, R. M. ; LANGE, F. W. (1960). BASIN STUDY APPROACH TO OIL EVOLUTION OF PARANÁ MIOGEOSSINCLINE, SOUTH BRAZIL. AM. ASSOC. PETROL. GEOL. BULL., 44:1316-1370.

SANTOS NETO, E. V. DOS (1993). CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL DA SEQUÊNCIA CARBONATO - PELÍTICA SUPERIOR DO MEMBRO ASSISTÊNCIA, FORMAÇÃO IRATI NO ESTADO DE SÃO PAULO, BACIA DO PARANÁ. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO.

SCALAN, R. S.; SMITH, J. E. (1970). AN IMPROVED MEASURE OF THE ODD-EVEN PREDOMINANCE IN THE NORMAL ALKANES OF SEDIMENT EXTRACTS AND PETROLEUM. GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA, 34:611-620.

SCHNEIDER, R.L.; MUHLMANN, H.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A. A. (1974). REVISÃO ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ. *IN*: XXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, ANAIS... P. 41-65.

SEIFERT, W.K. (1975). CARBOXYLIC ACIDS IN PETROLEUM AND SEDIMENTS. *IN*: PROGRESS IN THE CHEMISTRY OF ORGANIC NATURAL PRODUCTS. 32:1-49.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1978). APPLICATIONS OF STERANES, TERPANES AND MONOAROMATICS TO THE MATURATION, MIGRATION AND SOURCE OF CRUDE OILS. *IN*: GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA., 42:77-95.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1979). THE EFFECT OF BIODEGRADATION ON STERANES AND TRITERPANES IN CRUDE OILS. GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA, 43:111-126.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1980). THE EFFECT OF THERMAL STRESS ON SOURCE ROCK QUALITY AS MEASURED BY HOPANE STEREOCHEMISTRY. *IN*: DOUGLAS, A. G.; MAXWELL, J. R. (Eds). ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. OXFORD: PERGAMON. P. 229-237.

- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M.; JONES, R. W. (1980). APPLICATION OF BIOLOGICAL MARKER CHEMISTRY TO PETROLEUM EXPLORATION. *IN: PROCEEDINGS TENTH WORLD PETROLEUM CONGRESS*, 2. HEYDEN, LONDON, P. 425-438.
- SEIFERT, W. K. ; MOLDOWAN, J. M. (1981). PALEORECONSTRUCTION BY BIOLOGICAL MARKERS. *GEOCHIM. COSMOCHEM. ACTA*, **45**:783-794.
- SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M. (1986). USE OF BIOLOGICAL MARKERS IN PETROLEUM EXPLORATION. *IN: R. B. JOHNS (ED). BIOLOGICAL MARKERS IN SEDIMENTARY RECORD. (METHODS IN GEOCHEMISTRY AND GEOPHYSICS), ELSEVIER. P. 261-290.*
- SHI, JI-YANG; MACKENZIE, A. S.; ALEXANDER, R.; EGLINTON, G. GOWAR, A. P.; WOLF, G. A.; MAXWELL, J. R. (1982). A BIOLOGICAL MARKER INVESTIGATION OF PETROLEUMS AND SHALES FROM THE SHENGLI OILFIELD. THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA. *CHEM. GEOL.*, **35**:1-31.
- SOARES, P. C. ; LANDIM, M. B. ; FÚLFARO, V. J. (1974). AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA EVOLUÇÃO GEOTECTÔNICA DAS BACIAS INTRACRATÔNICAS BRASILEIRAS. *IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 28, PORTO ALEGRE. ANAIS... V. 4, P. 61-83.
- SPEERS, G. C.; WHITEHEAD, E. V. (1969). CRUDE PETROLEUM. *IN: EGLINTON, G. ; MURPHY, M. T. J. (EDS). ORGANIC GEOCHEMISTRY : METHODS AND RESULTS. NEW YORK: SPRINGER. P. 638-675.*
- STACH, E.; MACKOWSKY, M. T. H.; TEICHMÜLLER, M.; TAYLOR, G. H. ; CHANDRA, D. ; TEICHMÜLLER, R. (1975, 1982). STACH'S TEXTBOOK OF COAL PETROLOGY. BERLIN: GEBRUDER BORNTRAEGER, 535P.
- STAPLIN, F. L. (1969). SEDIMENTARY ORGANIC MATTER, ORGANIC METAMORPHISM AND OIL AND GAS OCCURRENCE. *BULL. CAN. PETROL. GEOL.*, **17**:47-66.
- TEICHMÜLLER, M. (1958). METAMORPHISME DU CARBON ET PROSPECTION DU PETROLE. *REV. INDUST. MINER. P. 99- 113. (NÚMERO ESPECIAL).*
- TEN HAVEN, H. L.; LEEUW, J. W. DE; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; SCHENCK, P. A. ; PALMER, S. E. ; ZUMBERGE, J. E. (1987). APPLICATION OF BIOLOGICAL MARKERS IN THE

RECOGNITION OF PALEOHYPERSALINE ENVIRONMENTS. *IN*: FLEET, A. J. ; KELTS, K AND TALBOT, M. R. (Eds). LACUSTRINE PETROLEUM SOURCE ROCKS. (GEOLOGICAL SOCIETY SPECIAL PUBLICATION, 40). P. 123-130.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. (1978). PETROLEUM FORMATION AND OCCURRENCE. BERLIN: SPRINGER-VERLAG. 538P.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. (1984). PETROLEUM FORMATION AND OCCURRENCE. 2 ED. BERLIN: SPRINGER-VERLAG. 699P.

TRIGÜIS, J. A. (1986). AN ORGANIC GEOCHEMISTRY INVESTIGATION OF HEAT - EFFECTED SEDIMENTS IN THE PARANÁ BASIN (BRAZIL). NEWCASTLE: ORGANIC CHEMISTRY UNIT. DEPARTMENT OF GEOLOGY. UNIVERSITY OF NEWCASTLE.

(PH. D. THESIS). 203P.

TRIGÜIS, J. A.; MIZUTA, K.; CARVALHO, T. E. M.; ABE, C. Y. S.; DA COSTA, L. A.; ALLI, R. C. P.; MACEDO, E. S. (1982). FACIES ORGÂNICAS DA FORMAÇÃO IRATI. CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 2º, RIO DE JANEIRO. ANAIS

TRIGÜIS, J. A. ; ARAÚJO, C. V. ; MARTINS, M. L. (1992). CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MATUREZA BACIAS: PARANÁ E AMAZONAS. CENPES/SUPEP/DIVEX/SEGEQ. PETROBRÁS. (RELATÓRIO INTERNO):

VAN DORSSELAER, A. ; ENSMINGER, A. ; SPYCKERELLE, C. ;

DASTILLUNG, M.; SISKIND, O.; ARPINO, P.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G.; BROOKS, P. W.; GASKELL S. J.; KIMBLE, B. J.; PHILP, R. P.; MAXWELL, J. R.; EGLINTON, G. (1974). DEGRADED AND EXTENDED HOPANE DERIVATIVES (C27-C35) AS UBIQUITOUS GEOCHEMICAL MARKERS. TETRAHEDRON LETT., 1249-1352.

VOLKMAN, J. K.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I.; RULLKOTTER, J. (1983). GC - MS CHARACTERIZATION OF C27 AND C28 TRITERPANES IN SEDIMENTS AND PETROLEUM. GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA, 47:1033-1040.

VOLKMAN, J. K. (1986). A REVIEW OF STEROL MARKERS FORMARINE AND TERRIGENOUS ORGANIC MATTER. ORG. GEOCHEM., 9:83-99.

WHITE, I. C. (1908). RELATÓRIO SOBRE AS "COALMEASURES" E ROCHAS ASSOCIADAS DO SUL DO



BRASIL. *IN: RELATÓRIO FINAL DA COMISSÃO DE ESTUDOS DAS MINAS DE CARVÃO DE PEDRA DO BRASIL*. RIO DE JANEIRO: IMPRENSA NACIONAL. PARTE 1, 300p.

WOLF, M. ; CORRÊA DA SILVA, Z.C. (1976) PETROGRAPHIC DESCRIPTION AND FACIES ANALYSIS OF SOME SAMPLES FROM THE OIL SHALE OF THE IRATI FORMATION (PERMIAN). *IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 28, PORTO ALEGRE. ANAIS, SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA, Vol. 1:159- 170.

ZALÁN, P.V.; WOLFF, S. ; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; CONCEIÇÃO, J.C.J. ; APPI, V. ; VAZ DOS SANTOS, E.N.; CERQUEIRA, J.R.; MARQUES, A. (1990) THE PARANÁ BASIN, BRAZIL. AAPG. MEM., 51:681-708.